

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный технический университет» (ОмГТУ)

На правах рукописи



Кукушина Ксения Геннадьевна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВЫХ СМОЛ,
НАПОЛНЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
заслуженный работник
Высшей школы РФ,
доктор технических наук, профессор
Е. Н. Еремин

Омск - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОСНОВНЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ...	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	17
1.1 Назначение и область применения диэлектрических материалов.....	17
1.2 Характеристика композиционных диэлектрических материалов для СВЧ-диапазона.....	21
1.3 Прогнозирование диэлектрических свойств композиционных СВЧ – материалов.....	27
1.4 Выбор матрицы разрабатываемых композиционных материалов.....	30
1.5 Выбор перспективных наполнителей композиционных материалов.....	35
1.6 Влияние дисперсности частиц наполнителя на свойства композиционных материалов.....	43
1.7 Цели и задачи диссертационной работы.....	50
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	52
2.1 Объекты исследования.....	52
2.2 Технологии получения композиционных диэлектрических материалов.	56
2.3 Методы и средства исследования свойств композиционных материалов.....	62
2.3.1 Определение диэлектрической проницаемости.....	62
2.3.2 Методы и средства структурных исследований.....	65
2.3.3 Методы и средства исследования физико-механических свойств.....	70
2.3.4 Методы и средства исследования технологических свойств.....	72
ГЛАВА 3 ВЫБОР ПЕРСПЕКТИВНОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....	74
3.1 Исследование свойств композиционных материалов на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы, полученных методом	

прессования, с наполнением диоксидом титана.....	74
3.2 Исследование свойств композиционных материалов на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы, полученных методом прессования, с наполнением титанатом бария.....	82
3.3 Исследование свойств композиционных материалов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы с исследуемыми наполнителями, полученных методом заливки.....	88
3.4 Выводы по главе 3	99
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИЗКОПЛАВКОЙ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОЙ СМОЛЫ С ЧАСТИЦАМИ НАПОЛНИТЕЛЯ РАЗНОЙ МОДАЛЬНОСТИ.....	101
4.1 Структурные исследования выбранного наполнителя.....	101
4.2 Влияние размера частиц титаната бария и их комбинации на свойства выбранного состава композиционного материала на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы.....	104
4.3 Исследование фазового состава, тонкой структуры и эксплуатационных свойств композиционных материалов разной модальности	115
4.4 Апробация разработанных композиционных материалов результатов в производстве изделий.....	130
4.5 Выводы по главе 4.....	141
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	143
БЛАГОДАРНОСТИ.....	145
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	161

СПИСОК ОСНОВНЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

E_i, E_0	-	напряженность электрического поля, В/м
ε	-	диэлектрическая проницаемость
λ	-	длина волны, м
ν	-	объемная доля
Э	-	содержание эпоксидных групп в смоле, %
$\text{tg}\delta$	-	тангенс угла диэлектрических потерь
f	-	частота, Гц
ρ	-	плотность, г/см ³
V	-	объем, см ³
m	-	масса образца, г
w	-	водопоглощение, %
MS	-	усадка, %
P	-	надежность
H	-	твердость по Шору, HD
M_0	-	мода
d	-	межплоскостное расстояние, Å
θ	-	угол центра рефлекса
a, b, c	-	параметры решетки, Å
h, k, l	-	кристаллографические индексы плоскостей, Å (индексы Миллера)
T	-	жизнеспособность, мин
σ	-	макронапряжение, Па
$F_{\text{упр}}$	-	упругая деформация, Н
E	-	модуль упругости (модуль Юнга), Па
μ	-	коэффициент Пуассона
СВЧ	-	сверхвысокие частоты
GPS	-	система глобального позиционирования (global positioning system)
TV	-	телевизионное вещание
ЭД	-	эпоксидно-диановая
IoT	-	интернет вещей (Internet of things)
ЭМВ	-	электромагнитная волна
РЛС	-	радиолокационная станция
ФАР	-	фазированные антенные решетки
ПСФ	-	полисульфон
BaO	-	оксид бария
TiO ₂	-	диоксид титана
BaTi ₄ O ₉	-	тетратитанат бария
BaTiO ₃	-	титанат бария
SEM	-	сканирующая электронная микроскопия
ТГФ	-	тетрагидрофуран
BST	-	титанат бария-стронция
PTFE	-	политетрафторэтилен

SiO ₂	-	диоксид кремния
КСВН	-	коэффициент стоячей волны по напряжению
РФЭС	-	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РФА	-	рентгенофазовый анализ
АСМ	-	атомно-силовая микроскопия
УП-Т	-	композит на основе высокоплавкой смолы, наполненный диоксидом титана
УП-БТ	-	композит на основе высокоплавкой смолы, наполненный титанатом бария
ЭД-Т	-	композит на основе низкоплавкой смолы, наполненный диоксидом титана
ЭД-БТ	-	композит на основе низкоплавкой смолы, наполненный титанатом бария
ЭД-БТ _{фр}	-	тримодальный композит на основе низкоплавкой смолы, наполненный титанатом бария
КУ	-	коэффициент усиления, дБ
FDM	-	метод послойного синтеза (Fused Deposition Modeling)
ABS	-	акрило-бутадиенстирол

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Одним из важных направлений развития современной электронной промышленности является сверхвысокочастотная (СВЧ) электроника. Материалы, применяемые в СВЧ-диапазоне, используются в наземных и спутниковых системах связи, таких как радио, GPS, TV, интернет, мониторинг состояния окружающей среды, мобильная связь, сеть радиочастотной идентификации и т.д. Развитие данных отраслей неразрывно связано с разработкой новых материалов с улучшенными не только физико-механическими и технологическими свойствами, но и специальными свойствами, что является одним из ключевых факторов в создании нового конкурентоспособного облика электронной промышленности Российской Федерации до 2030 года. Совершенствование свойств применяемых материалов является важнейшим условием развития электротехники и радиоэлектроники, для которых именно качество материалов является основой к разработке сложных инженерных решений и созданию новейшей радиоэлектронной аппаратуры. Технический уровень разрабатываемой сложной электронной аппаратуры, в первую очередь, определяют диэлектрические свойства используемых материалов. Кроме того, важными требованиями для изделий из СВЧ-материалов являются: малый размер, простота и технологичность изготовления, значительный ресурс эксплуатации и, конечно же, низкая стоимость. Более того, для дальнейшего развития указанных отраслей необходимы материалы с заданным регулируемым набором свойств.

В настоящее время для работы в СВЧ-диапазоне используются, в основном, керамические материалы с высокими значениями диэлектрической проницаемости. Однако их использование ограничено ввиду таких недостатков, как хрупкость, трудоемкий многостадийный процесс изготовления, сложность механической обработки и высокая стоимость.

В этом отношении в последние годы все более востребованными становятся полимерные композиционные материалы, поскольку они могут легко сочетать в

себе комбинации многих свойств, что является одним из их преимуществ по сравнению с традиционными керамическими материалами. Полимерная основа отвечает за физико-механические свойства и технологичность переработки, а такие свойства материалов как диэлектрическая проницаемость, водопоглощение и другие обеспечиваются наполнителями. Это позволяет на основе одних исходных материалов получать композиты с различными характеристиками.

В то же время вопросами, затрагивающими повышение диэлектрической проницаемости полимерных материалов, и их применения в изделиях радиоэлектронного назначения, не уделяется достаточного внимания. В свою очередь, разработка материалов с повышенными функциональными свойствами зависит не только от практических разработок, но и от четкого понимания особенностей свойств этих материалов и фундаментальных основ, на которых эти свойства базируются. Поэтому исследования в данной области являются, безусловно, актуальными.

Степень разработанности темы диссертации

Теоретические и экспериментальные исследования, посвященные изучению полимерных материалов с особыми функциональными свойствами, в том числе используемых в СВЧ-индустрии, выполнены многими отечественными и зарубежными учеными. В Российской Федерации исследования в данном направлении проводятся в Санкт-Петербургском Государственном Электротехническом Университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), в ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (г. Москва), в АО «Центральное конструкторское бюро специальных радиоматериалов» (г. Москва), в ФГБУН «Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН» (г. Москва), в Владимирском государственном университете имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, в Казанском национальном исследовательском техническом университете им. А. Н. Туполева – КАИ, в Казанском национальном исследовательском технологическом университете, в Национальном исследовательском Мордовском государственном университете им. Н. П. Огарева, в Саратовском государственном техническом университете им.

Гагарина Ю.А., в Уфимском государственном нефтяном техническом университете, в АО «Центральное конструкторское бюро автоматики» (г. Омск), в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), в Национальном исследовательском Томском государственном университете, в Омском государственном техническом университете и др.

Значительный вклад в изучение свойств полимерных материалов с особыми свойствами, в том числе СВЧ-материалов, внесли: Е. Н. Каблов, А.Н. Лагарьков, В.Н. Семенов, Е. М. Готлиб, Т. А. Низина, Т. П. Устинова, И. Р. Кузеев, И. Г. Гуртовник, В.И. Соколов, Ю.М. Поплавко, И.Д. Краев и др.

За рубежом широко известны труды Mailadil T. Sebastian (National Institute for Interdisciplinary Science and Technology, India), Rick Uvic (Boise State University, USA), Heli Jantunen (University of Oulu, Finland), ученых Joo-Yeon Lee, Kyung-Wook Paik (Korea Advanced Institute of Science and Technology, South Korea) и др.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования, направленные на разработку полимерных материалов, эффективных наполнителей и методов изготовления изделий из них. Среди полимерных материалов можно выделить эпоксидно-диановые смолы, благодаря их способности к модификации, высокой технологичности, доступности и низкой стоимости. Так в радиоэлектронной промышленности для изготовления основного корпуса спиральных антенн используется пресс-материал на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы УП-284С. Однако значение диэлектрической проницаемости данного материала находится на низком уровне и составляет 4,4. Поэтому перспективными материалами могут являться композиты на основе эпоксидно-диановых смол, наполненные соединениями титана, такими как диоксид титана и титанат бария, которые показывают высокую относительную диэлектрическую проницаемость и в то же время не снижают механические и технологические свойства.

В связи с этим получение новых представлений и установление связей состава эпоксидно-диановых композитов с комплексом диэлектрических и

эксплуатационных свойств изделий является актуальной задачей материаловедения.

Цель диссертационной работы – разработка композиционного материала на основе эпоксидно-диановой смолы с высокой диэлектрической проницаемостью для изготовления деталей радиоэлектронного назначения.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

1. Получить и исследовать составы композиционных материалов на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы, изготавливаемых методом прессования, отличающиеся концентрацией соединений титана, их влияние на диэлектрическую проницаемость и технологические свойства.

2. Получить и исследовать составы композиционных материалов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы, изготавливаемых методом заливки, отличающиеся концентрацией соединений титана, их влияние на диэлектрическую проницаемость и технологические свойства.

3. Установить наиболее перспективный, с точки зрения показателя диэлектрической проницаемости, состав композиционного материала для дальнейших исследований.

4. Исследовать влияние модальности загрузки выбранного наполнителя и его дисперсности на структуру и свойства композиционных материалов.

5. Исследовать фазовый состав и тонкую структуру перспективного композиционного материала и определить их влияние на эксплуатационные свойства.

6. Апробировать результаты исследований в условиях производства.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Установлено, что перспективными диэлектрическими материалами являются композиты на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы с тримодальной загрузкой наполнителя титаната бария, обладающие диэлектрической проницаемостью, в зависимости от степени дисперсности частиц, от 15,3 до 18,9.

2. Впервые выявлено, что в тримодальном композите с наполнителем титанатом бария атомарная концентрация титана и бария в два раза выше по сравнению с одномодальным композитом, что повышает диэлектрическую проницаемость материала в 1,67 раза.

3. Впервые показано, что в композиционном материале на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы с наполнением титанатом бария фракциями разной дисперсности положения рефлексов на дифрактограммах смещены в сторону больших углов и уменьшены межплоскостные расстояния кристаллической решетки относительно одномодального композита, а титанат бария находится как в тетрагональной, так и в кубической формах.

4. Установлено, что замена одномодальной загрузки композита наполнителем на тримодальную обеспечивает уменьшение величины макронапряжений в три раза, что может повышать эксплуатационную надежность изделий из такого материала.

5. Разработан новый композиционный материал на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы, наполненный 70 % масс. титанатом бария фракциями дисперсности $(1 - 5) \text{ мкм} \div (0,7 - 0,9) \text{ мкм} \div (0,1 - 0,3) \text{ мкм}$ в соотношении $60 \div 30 \div 10$ соответственно, диэлектрическая проницаемость которого достигает 18,9.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны составы перспективных композиционных диэлектрических материалов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы, обладающие повышенной диэлектрической проницаемостью и высокими технологическими свойствами для изготовления деталей радиоэлектронного назначения.

2. Предложена технология изготовления корпуса полусферической спиральной антенны из разработанных композиционных материалов с различными значениями диэлектрической проницаемости с увеличенным коэффициентом усиления антенны до 4,7 дБ в нижней части рабочего диапазона частот, и расширенным вниз рабочим диапазоном антенны на 300 МГц (до 0,7 ГГц).

3. Результаты исследований использованы в АО «Центральное конструкторское бюро автоматики» при разработке сверхширокополосной спиральной антенны.

Теоретическая значимость работы

Результаты исследований, представленные в диссертации, имеют фундаментальный характер и вносят существенный вклад в расширение знаний о полимерных композиционных материалах, поскольку содержат новые представления о влиянии состава, связности, размера частиц наполнителя из соединений титана на диэлектрическую проницаемость и технологические свойства материалов на основе эпоксидно-диановой смолы.

На защиту выносятся:

1. Совокупность результатов исследований трансформации свойств материалов на основе эпоксидно-диановой смолы вследствие применения титаната бария фракциями разной дисперсности, позволяющая значительно увеличить диэлектрическую проницаемость композиций.

2. Совокупность количественных и качественных данных, показывающих, что тримодальная загрузка эпоксидно-диановой смолы наполнителем титанатом бария улучшает структурно-фазовое состояние композиционного материала.

3. Результаты исследований технологических показателей материалов на основе эпоксидно-диановой смолы с наполнением титанатом бария.

4. Рациональные рецептуры композиционных материалов на основе эпоксидно-диановой смолы для изготовления из них изделий или их частей, отличающихся значениями диэлектрической проницаемости.

5. Новая технология изготовления деталей радиоэлектронного назначения методом послойной заливки в форму, которая обеспечивает получение изделий из композитов со ступенчато изменяющейся диэлектрической проницаемостью для использования их в диапазоне частот от 0,7 до 18 ГГц.

Методология и методы исследования

Для изучения объектов в диссертационной работе использованы современные приборы и взаимодополняющие методы исследований: методы

оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, волноводный метод, метод лазерной дифракции, рентгенофазовый анализ. Для определения физико-механических и эксплуатационных свойств в работе также применены стандартные методы испытаний.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием стандартных методов исследования с применением современного оборудования, прошедшего метрологическую поверку; достаточной воспроизводимостью результатов экспериментов, статистической обработкой полученных данных с помощью программного обеспечения, а также их согласованностью с известными литературными данными. Результативность полученных результатов подтверждена в производственных условиях.

Апробация работы

Основные результаты исследований представлены: на научно-технических конференциях АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-электроника» (г. Фрязино, 2018, 2023 г.); IV и V международных научно-технических конференциях «MECHANICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY UPDATE» (г. Омск, 2020, 2021 гг.); VIII всероссийской научно-технической конференции «Обмен опытом в области создания сверхширокополосных радиоэлектронных систем СВЧ-2020» (г. Омск, 2020 г.); XI международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» «Oil and gas engineering - 2021» (г. Омск, 2021); II всероссийском форуме «Взгляд молодежи на пути развития оборонных предприятий» (г. Реутов, 2021); 31-ой международной научно-технической Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2021) (г. Севастополь, 2021 г.); международной молодежной научно-практической конференции «Роль Омской молодежи в решении задач развития оборонно-промышленного комплекса региона» в рамках Международного военно-технического форума «АРМИЯ-2021» (г. Омск, 2021); XV международной научно-технической конференции

«ДИНАМИКА СИСТЕМ, МЕХАНИЗМОВ И МАШИН» (г. Омск, 2021 г.); научно-практической конференции «Диверсификация ОПК Омского региона» в рамках VIII международного военно-технического форума «АРМИЯ-2022» (г. Омск, 2022 г.); XII всероссийской научно-технической конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ» (г. Санкт-Петербург, 2023 г.); на всероссийских конкурсах «Авиастроитель года» (г. Москва, 2020 и 2021 гг.).

Личный вклад автора

Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие в анализе литературы по теме диссертации, выборе объектов и методов исследования, разработке рецептур составов, изготовлении образцов композитов и изделий, получении экспериментальных результатов, представлении результатов работы и подготовке публикаций. Обработка, анализ и обобщение экспериментальных результатов выполнены автором самостоятельно либо при его непосредственном участии.

Автором предложены новые подходы к изготовлению корпусов спиральных антенн, отработана технология заливки.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы. Общий объем работы составляет 162 страницы, включая 66 рисунков и 41 таблицу. Список литературы содержит 127 наименований.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 3 научных статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 4 публикации в изданиях, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science.

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Свойства композиционных материалов, состоящих из эпоксидно-диановой смолы и титаната бария / Е. Н. Еремин, К.Г. Кукушина, Е. А. Рогачев, Н.М. Тищенко // Ползуновский вестник. – 2023. – №1. – С. 223-229.

2. Еремин, Е.Н. Влияние соединений титана на электрофизические и физико-механические свойства композиционных материалов на основе эпоксидно-диановой смолы / Е. Н. Еремин, К.Г. Кукушина, Н.М. Тищенко // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2023. – № 16 (1). – С. 48-55.

3. Кукушина, К. Г. Влияние двуокиси титана на диэлектрические свойства композиционного материала / К. Г. Кукушина, Е. Н. Еремин, Д. Д. Кохнюк // Вестник Сибирского Отделения Академии Военных Наук (Приложение к Вестнику Академии Военных Наук). – 2021. - № 62. – С.113-116.

Статьи в изданиях, входящих в базы цитирования в Scopus и Web of Science:

4. Kukushina, K. G. The influence of titanium compounds on the electrophysical characteristics of the epoxy composite / K. G. Kukushina, E. N. Eremin // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Vol. 2182: Applied Mechanics and Systems Dynamics (AMSD-2021). – P. 012078-1-012078-6.

5. Eremin, E. N. Dielectric properties of a composite material based on epoxy molding material and titanium dioxide / E. N. Eremin, K. G. Kukushina // AIP Conference Proceedings. – 2021. – Vol. 2412: Oil and Gas Engineering (OGE-2021). – P. 040008-1–040008-5.

6. Eremin, E. N. The effect of barium titanate on the dielectric constant of a composite based on an epoxy press material / E. N. Eremin, K. G. Kukushina // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1901: Mechanical Science and Technology Update (MSTU-2021). – P. 012085-1-012085-4.

7. Eremin, E. N. The influence of filler dispersity on radio-absorbing properties of material based on synthetic rubber / E. N. Eremin, K. G. Kukushina, T. N. Filatova // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1546: Mechanical Science and Technology Update (MSTU-2020). – P. 012074-1-0120474-5.

Основные публикации в прочих научных изданиях:

8. Кукушина, К. Г. Применение эпоксидных прессовочных материалов и композитов на их основе в изделиях радиоэлектронного назначения / К. Г. Кукушина, М. А. Федорова, Е. Н. Еремин // Сборник статей XII Всероссийской научно-технической конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ». – Санкт-Петербург, 2023. – С. 407 – 411.

9. Федорова, М. А. Термореактивные эпоксидные композиции в изделиях СВЧ-электроники: свойства и применение / М. А. Федорова, К. Г. Кукушина, Е. Н. Еремин // Материалы юбилейной научно-технической конференции АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-электроника – 2023». – Фрязино, 2023. – С. 160-161.

10. Влияние титаната бария на электрофизические характеристики термореактивного материала / К. Г. Кукушина, Е. Н. Еремин, Н. М. Тищенко, Д. Д. Кохнюк // Инфокоммуникационные и радиоэлектронные технологии. - 2021. - Т. 4, №4. - С. 301-307.

11. Влияние титаната бария на диэлектрическую проницаемость эпоксидного пресс-материала / К. Г. Кукушина, Е. Н. Еремин, Н. М. Тищенко, Д. Д. Кохнюк // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии. – 2021. – Вып. 3. – С.205-206.

12. Кукушина, К. Г. Влияние двуокиси титана на диэлектрическую проницаемость эпоксидного пресс-материала / К. Г. Кукушина, Е. Н. Еремин // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы XI Международной научно-технической конференции. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2021. – С.144-145.

13. Применение аддитивных технологий для изготовления технологической оснастки / К. А. Шуин, К. Г. Кукушина, М. А. Федорова, Д. В. Обуховский, Н. М. Тищенко, Т. Н. Филатова, Г. В. Волков // Обмен опытом в области создания сверхширокополосных радиоэлектронных систем: материалы VIII Всерос. науч.-техн. конф. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2020. – С. 241-246.

14. Исследование возможности повышения радиопоглощающих свойств материалов / К. Г. Кукушина, Т. Н. Филатова, О. Н. Бакланова, О. А. Княжева, А.

В. Лавренов // Материалы юбилейной научно-технической конференции АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-электроника. 75 лет развития». – Фрязино, 2018. – С.89-90.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. «Материаловедение» (техническая отрасль науки) группы научных специальностей 2.6. «Химические технологии, науки о материалах, металлургия» по следующим направлениям исследований: п.1 «Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, медицинской, легкой, текстильной, строительной)»; п.3 «Разработка научных основ выбора металлических, неметаллических и композиционных материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации деталей, изделий, машин и конструкций»; п.4 «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой».

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Назначение и область применения диэлектрических материалов

В настоящее время стремительно развивается СВЧ-индустрия, в технологиях которой применяются диэлектрические материалы. СВЧ-диэлектрики – это ключевые материалы в высокочастотной электронике, они используются в качестве конструкционных и сборочных материалов, а также как матрица для передачи СВЧ-сигналов и их преобразования. Наземные и спутниковые системы связи, радио, интернет, телевидение, интернет вещей IoT (например, «умный дом») - это лишь небольшая часть практического использования диэлектрических материалов [30-32, 116, 118]. Стоит ли говорить о том, что мобильный телефон, одна из самых распространенных технологий в мире.

Анализ современных тенденций в развитии вышеперечисленных областей показывает необходимость применения новых подходов при разработке конструкций и схем, миниатюризации устройств, и, конечно же, разработки новых материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

В России данные задачи поставлены на государственном уровне в рамках создания конкурентоспособного облика электронной промышленности до 2030 г. в соответствии со Стратегией [69].

Диэлектрические материалы, используемые в СВЧ-устройствах, способны поляризоваться и сохранять электростатическое поле [15, 54]. Поляризация представляет собой смещение связанных положительных и отрицательных зарядов в диэлектрике в противоположные стороны, или ориентация диполей под воздействием внешнего электрического поля. То есть, если диэлектрик поместить в электрическое поле напряженности E_0 , то в диэлектрике происходит смещение диполей от положения равновесия, появляется поле напряженности E_i . E_i

недостаточна для компенсации внешнего поля E_0 , однако диэлектрик ослабляет поле, в который его помещают. И чем лучше поляризация диэлектрика, тем сильнее он его ослабляет.

Строго говоря, поляризация - это состояние материала, при котором электрический момент данного объема материала имеет значение, отличное от нуля [19]. При этом под электрическим моментом понимают векторную величину, равную геометрической сумме электрических моментов всех электрических диполей.

Характеристикой поляризации диэлектрика является относительная диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая проницаемость) ε . Она показывает во сколько раз напряженность электрического поля в диэлектрике меньше, чем напряженность электрического поля, создаваемого теми же зарядами в вакууме. Она всегда больше единицы ($\varepsilon = 1$ только для вакуума).

Таким образом, относительная диэлектрическая проницаемость - это физическое свойство материала, связанное с его способностью накапливать энергию, когда к ней приложен потенциал.

Диэлектрическая проницаемость материала является важным параметром при разработке материалов СВЧ-устройств, так как определяет относительную скорость, с которой электрический сигнал может распространяться в нем. Высокая проницаемость приведет к низкой скорости распространения сигнала. Эффект миниатюризации устройств основан на том, что электромагнитные волны (ЭМВ), проникая в диэлектрический материал, замедляются на величину, примерно равную квадратному корню из диэлектрической проницаемости:

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad (1.1)$$

где λ_d – длина волны в диэлектрике,

λ_0 – длина волны в вакууме,

ε – диэлектрическая проницаемость материала.

Поэтому для уменьшения габаритов ряда устройств или схем необходимо применять диэлектрики с высокой проницаемостью.

Так, например, современные тенденции в проектировании радиоаппаратуры предъявляют к антеннам требования максимальной широкополосности при минимальных габаритах [65]. Рабочие характеристики радиоустройств определяются используемыми материалами и, соответственно, выходные параметры аппаратуры напрямую зависят от свойств данных материалов. В связи с этим, одним из вариантов решения данной тактико-технической задачи является применение материалов, обладающих повышенной диэлектрической проницаемостью, что очень важно, в частности, при изготовлении корпусов спиральных антенн.

В настоящее время в производстве для изготовления основного корпуса спиральных антенн используют пресс-материал на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-8. Антенный элемент, изготовленный из пресс-материала обладает хорошими механическими свойствами, низкими водопоглощением и усадкой [49]. Однако диэлектрическая проницаемость данного материала равна 4,4 [79]. Для повышения технических характеристик антенн, необходимо использовать материалы с повышенным значением диэлектрической проницаемости.

Таким образом, диэлектрическая проницаемость материала является определяющим параметром при разработке перспективных устройств СВЧ-диапазона.

Природа такого материала является важным аспектом при использовании диэлектриков. Диэлектрические проницаемости ряда материалов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Диэлектрическая проницаемость материалов

Вещество	Химическая формула	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Источник
1	2	3	4
Вакуум		1	[54]
Политетрафторэтилен	$[-CF_2-CF_2-]_n$	2,1	[71]
Полиэтилен	$[-CH_2-CH_2-]_n$	2,25	[71]
Полиметилметакрилат	$[C_5O_2H_8]_n$	2,3	[71]
Полистирол	$[-CH_2-(C_6H_5)H-]_n$	2,5	[71]
Каучуки	$[-R-CH=CH-R]_n$	2,4-2,6	[54]
Бумага	$[C_6H_{10}O_5]_n$	2,5	[54]
Парафин	$C_{18}H_{38} - C_{35}H_{72}$	2,0-3,0	[54]
Полиэтилентерефталат	$[C_{10}H_8O_4]_n$	3,2	[71]
Полиамид	$[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-]_n$	3,8	[71]
Полибутилентерефталат	$[C_{12}H_{12}O_4]_n$	3,8	[71]
Полиэфирные смолы	$RCH=C(CH_3)R COOH$	3,7-4,1	[60]
Поливинилхлорид	$[-CH_2-CHCl-]_n$	3-5	[71]
Диоксид кремния	SiO_2	3,9	[54]
Эпоксидно-диановые смолы	$[COH_2CH-R-COH_2CH]_n$	3,7-4,3	[60]
Фенолформальдегидные смолы	$[-C_6H_3OH-CH_2-]_n$	4,0-4,3	[60]
Кремнийорганические смолы	$-SiR_2-O-SiO_2-O-SiR_2-$	4,1-4,4	[60]
Полиимидные связующие	$[-NCO-RCO-NCO-R'-]_n$	4,1-4,3	[60]
Реактопласт УП-284С		4,4	[79]

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4
Бакелит	$(C_6H_6O \cdot CH_2O)_n$	4,5	[54]
Ситаллы		5-7	[54]
Керамика		7-150	[54]
Вода	H_2O	81	[54]
Диоксид титана	TiO_2	100	[77]
Титанат бария	$BaTiO_3$	1000	[54]

Исходя из данных таблицы 1.1, следует, что ассортимент материалов, с высоким значением диэлектрической проницаемости, которые могут быть использованы как конструкционные, достаточно ограничен, в частности, наилучшими материалами могут быть соединения титана.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что дальнейшие исследования и разработка СВЧ-устройств определяется диэлектрическими свойствами используемых материалов.

1.2 Характеристика композиционных диэлектрических материалов для СВЧ-диапазона

Материалы для изделий СВЧ должны сочетать в себе повышенную диэлектрическую проницаемость, механическую прочность, малые диэлектрические потери, устойчивость к влагопоглощению, ударостойкость, низкую усадку, иметь значительный ресурс эксплуатации и способность к механической обработке, позволяющую обеспечивать жесткие допуски на размеры. При этом также иметь низкую стоимость [40, 61, 74].

Выбор материалов при использовании определяется конкретным диапазоном частот, например, для сантиметровых волн нужны диэлектрики ориентировочно с $\epsilon \approx 5 - 25$ (военные РЛС, спутниковая связь космос-Земля и

т.д.), для миллиметровых волн используют материалы с показателем $\varepsilon \approx 1,5 - 5$ (полицейские и автомобильные РЛС, спутниковая связь Земля-космос и т.д.) [57, 67].

СВЧ-диэлектрики по области применения можно разделить на три группы – линейные диэлектрики, нелинейные диэлектрики и композиты.

Линейные диэлектрики являются в настоящее время одним из ведущих классов, используемых в СВЧ-устройствах с повышенным значением диэлектрической проницаемости. Они продвинули использование беспроводной связи, благодаря уменьшению размера приборов, таких как конденсаторы, фильтры, генераторы и др. Материалами для этой группы диэлектриков чаще всего служит керамика, а также ситаллы и полимерные материалы.

Так в работе [35] автор приводит обзор керамических материалов для СВЧ-индустрии, разработанных ОАО «ЦКБ РМ». Предприятие выпускает СВЧ-ситаллы марок СТ-38-1 и СТ-32-1 с диэлектрическими проницаемостями 7,25 и 9,7 соответственно, а также СВЧ-керамику Ф-7 и ФР-10 на основе оксидных систем $MgOSiO_2$ и $MgOSiO_2TiO_2$ с аналогичными значениями проницаемости, которые используются в качестве оснований функциональных элементов микроэлектроники в фазированных антенных решетках (ФАР).

В работах [39, 51] авторы исследуют диэлектрические свойства серийно выпускаемых СВЧ-материалов ОАО «Завод Магнетон» (рисунок 1.1). Рассматриваются керамические материалы марок МСТ-7,3; МСТ-10; ТК-20 (цифры в марке материала означают диэлектрическую проницаемость) на основе оксида алюминия с различными модифицирующими добавками. Также исследуют и материалы типа СТ на основе полимеров, наполненных диоксидом титана. Стоит отметить, что проницаемость таких материалов достигает максимально 10. Отмечается, что данные материалы могут быть использованы для изготовления элементов и узлов электронной техники СВЧ-диапазона.

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» изготавливает изделия для силовых конструкций по керамической технологии на основе оксида алюминия, диэлектрическая проницаемость таких изделий достигает 9 [42].



Рисунок 1.1 – Образцы СВЧ-материалов ОАО «Завод Магнетон»

Российская компания ООО «Энергоавангард» совместно с австрийской фирмой Lithoz GmbH производят изделия по 3D-технологии из керамических материалов марок LithaCon / LithaLox / LithaNit с проницаемостями 3, 5, 10 соответственно [91]. Однако стоимость даже малогабаритных изделий составляет сотни тыс. руб.

Краткий обзор показал, что применяемые в настоящее время линейные диэлектрики с высокими значениями диэлектрической проницаемости это, прежде всего, керамические материалы. Керамика - материал, полученный спеканием порошков из одного или смеси окислов при температурах, близких к температуре плавления. Изготовленная при оптимальных условиях, она обладает высокими механическими, термическими и диэлектрическими свойствами. Однако имеется и ряд существенных недостатков, таких как сложность многостадийной технологии их изготовления - выбор исходных материалов, приготовление керамической массы, сушка, обжиг, твердофазный синтез и спекание. Кроме того, хрупкость, сложность механической обработки, работа в узком диапазоне частот и высокая стоимость (исчисляемая сотнями тыс. рублей) существенно ограничивают их использование для изготовления, например, конструктивных элементов СВЧ-техники.

Нелинейные СВЧ-диэлектрики, это материалы с управляемой диэлектрической проницаемостью. Их особенность в том, что эти материалы при

определенных условиях резко изменяют свои свойства, обычно в определенном интервале температур. Это и ограничивает их применение.

Композиты для СВЧ представляют собой многокомпонентные системы, в которых исходные компоненты соединяются с целью получения заданных свойств конечного материала. Ценность композиционных материалов заключается в возможности получения новых свойств, недостижимых для исходных материалов по отдельности [28].

Именно поэтому в последнее время все более стали востребованы материалы на основе полимеров [56, 63, 84, 92, 93, 103, 104, 108]. Это обусловлено их коммерческой доступностью, простотой механической обработки. В этой связи уделяется пристальное внимание изучению полимерных материалов, наполненных порошками с высокой диэлектрической проницаемостью [27, 68, 85, 96, 114, 120, 121, 124, 126].

Полимерные композиционные материалы могут легко сочетать в себе комбинации многих свойств [2, 32, 37]. Полимерная основа отвечает за технологичность переработки, а такие свойства материалов как диэлектрическая проницаемость, твердость, водопоглощение, износостойкость обеспечиваются наполнителями [71, 90, 92, 108, 113]. Поэтому данная группа материалов представляются перспективными для изготовления функциональных, корпусных элементов, которые сочетают электрические, механические, химические свойства наполнителей и технологичность механической обработки полимерной основы.

В работе [105] исследуется диэлектрический композит на основе эпоксидной смолы DGEBA и форстерита (Mg_2SiO_4). Показано, что эпоксидная смола обладает хорошей адгезией к керамическим частицам, высокой прочностью, низкой усадкой при отверждении и может быть приемлемой основой композитов. Однако диэлектрическая проницаемость композита достигает всего 3,8 при максимальном наполнении. При обработке силаном наполнителя проницаемость незначительно увеличивается до 3,9 как показано, на рисунке 1.2.

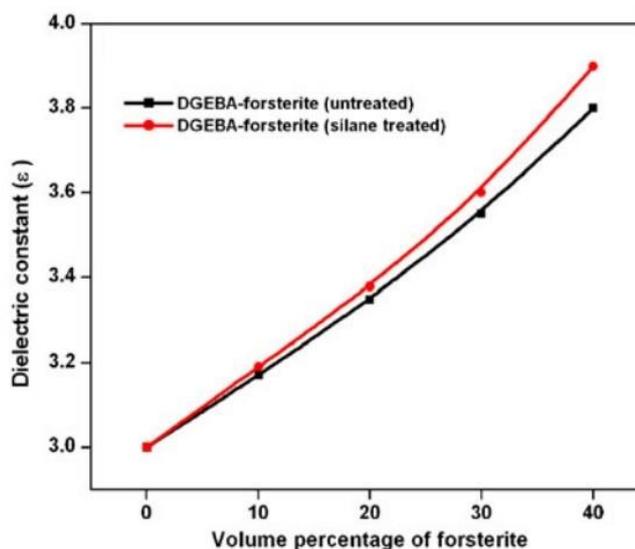


Рисунок 1.2 – Изменение диэлектрической проницаемости композита в зависимости от объемного содержания наполнителя (необработанный и обработанный силаном) [105]

Предварительная обработка способствует смачиванию частиц наполнителя, улучшению контакта между ними – тем самым повышает диэлектрическую проницаемость, но, увеличивает продолжительность и стоимость технологического процесса.

В работе [49] описано создание антенного элемента для СВЧ-диапазона. В качестве материала для изготовления используется пресс-материал на основе эпоксидно-диановой смолы, диэлектрическая проницаемость которого равна 4,4. Данный материал обладает хорошими физико-механическими свойствами и широким диапазоном эксплуатации изделий. Как отмечают авторы, исследуемый материал превосходит такие широко применяемые полимерные материалы как Арилокс 2101 [82], Ниплон - 2/3 [78], Полисульфон ПСФ-150 [80], особенно по показателю диэлектрической проницаемости (таблица 1.2) [37].

Таблица 1.2 – Основные свойства исследуемых полимерных материалов

Показатель	Материал			
	Арилокс 2101	Ниплон – 2/3	Полисульфон ПСФ-150	Эпоксидный материал
Плотность, кг/ м ³	1060	1380	2200	1670-1710
Рабочие температуры, °С	от - 60 до + 150	от - 60 до + 250	от - 60 до + 150	от - 60 до + 180
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁹ Гц	2,5 - 2,6	3,5 ± 0,1	2,6 - 2,8	4,2 - 4,45
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁹ Гц	(4-8)×10 ⁻⁴	(3,5-5)×10 ⁻³	8×10 ⁻³	2×10 ⁻²
Способ переработки	Литье под давлением	Литьевое прессование	Литье под давлением	Литьевое прессование

Однако, для создания перспективных, малогабаритных, но широкополосных изделий таких значений показателя проницаемости недостаточно.

При разработке материала присутствует много факторов, имеющих значение - это не только оптимальный выбор исходных компонентов, но и их межпространственные соотношения, размер частиц и т.д.

Таким образом, композиционные материалы обладают огромным потенциалом применения в микроэлектронике и именно поэтому актуальным является прогнозирование диэлектрических свойств СВЧ-материалов, которое бы учитывало технические требования к разрабатываемым композитам.

1.3 Прогнозирование диэлектрических свойств композиционных СВЧ-материалов

Как отмечалось выше, дальнейший прогресс в электронике СВЧ требует материалов с заданным набором свойств, в частности, такие диэлектрики должны обладать высоким значением проницаемости, низкими диэлектрическими потерями при этом сочетать в себе необходимые физико-механические и технологические свойства. Для этого материаловеды используют комплексный подход – моделируют композиционные материалы. Сочетают выбранную по необходимым технологическим и физико-механическим свойствам основу (матрицу) и наполнители, исходя из специфических свойств [34, 38, 87]. Именно это дает возможность получения материалов с новыми свойствами, которые неприсущие исходным материалам по отдельности. При достижении требуемых характеристик материалов такой подход еще и позволяет снизить затраты при изготовлении по сравнению, например, с керамической технологией.

Компоненты полученного композиционного материала не вступают в химические реакции, а формируют межфазные границы. Этому вопросу посвящена монография профессора Финского технологического университета А. Sihvola [119]. Следовательно, при моделировании материалов необходимо уделить достаточное внимание связи между фазами, то есть их геометрической организации.

Концепция межпространственного соотношения между фазами впервые была представлена в работе [111] Ньюнхемом и его коллегами (прим. Newnham R.E.). В композиционном материале каждая фаза может быть самосвязна в нулевом, одном, двух или трех направлениях. Соответственно, в композитах, состоящих из двух фаз – матрицы и наполнителя – может быть 10 различных комбинаций. Это связности: 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, 3-3, которые схематично представлены на рисунке 1.3.

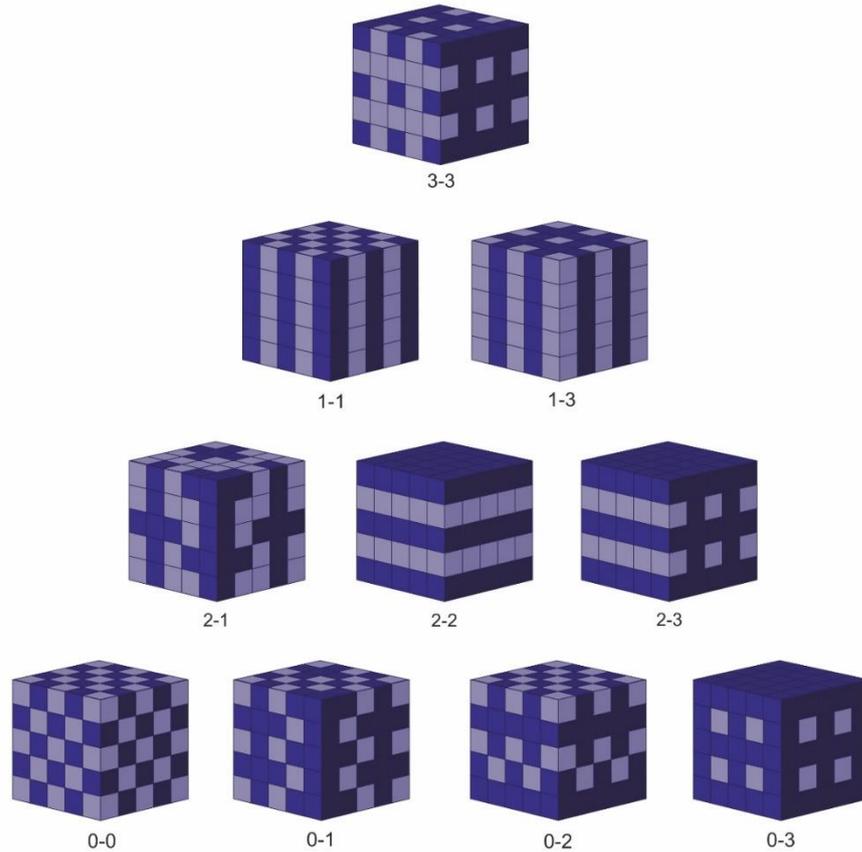


Рисунок 1.3 – Схематичное представление связности двухфазных композитов [118]

На рисунке показано, как происходит межфазное взаимодействие в композитах, например, композиция 0-3 состоит из произвольно распределенной фазы наполнителя в матрице, то есть одна фаза (наполнитель) самосвязана в нулевом направлении, а вторая фаза (матрица) самосвязана в трех направлениях.

Таким образом, межфазное взаимодействие в композитах является важным фактором при их моделировании.

При разработке материалов с заданными диэлектрическими свойствами необходимо проводить предварительное прогнозирующее математическое моделирование. Известно, что диэлектрические характеристики материалов зависят как от диэлектрических свойств исходных компонентов, так и от их объемного соотношения. Однако общепринятой доказанной формулы расчета для моделирования диэлектриков СВЧ-диапазона нет. Поэтому исследователи по

всему миру проверяют известные формулы расчета гетерогенных смесей для различных материалов.

Так известны следующие зависимости для оценки диэлектрических свойств композитов.

Соотношения Винера [70]:

$$\frac{1}{\frac{v_1}{\varepsilon_1} + \frac{1-v_1}{\varepsilon_2}} \leq \varepsilon \leq v_1 \cdot \varepsilon_1 + (1-v_1) \cdot \varepsilon_2, \quad (1.2)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ диэлектрическая проницаемость 1-го и 2-го компонентов соответственно;

v_1, v_2 - объемные доли 1-го и 2-го компонентов соответственно.

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{v_1}{\varepsilon_1} + \frac{v_2}{\varepsilon_2} \quad (1.3)$$

Уравнение Максвелла-Гарнетта [102]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + 3v_2\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (1.4)$$

Известно аналогичное ему соотношение Рэлея [118]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + 2\varepsilon_1} = v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad (1.5)$$

Формула Брюггемана [118]:

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} v_2 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} (1 - v_2) = 0 \quad (1.6)$$

Правило когерентного потенциала [118]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = v_2 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_2} \right)^{1/3} \quad (1.7)$$

Формула Лихтенеккера [60]:

$$\lg \varepsilon = v_1 \lg \varepsilon_1 + v_2 \lg \varepsilon_2 \quad (1.8)$$

Стоит отметить, что некоторые из них основаны на эмпирических данных, другие на электростатических теориях. Однако общим для представленных формул является то, что они прогнозируют диэлектрическую проницаемость материала на основе объемных долей входящих в него исходных компонентов. Известны также формулы, учитывающие влияние формы частиц наполнителя, однако они не находят практического применения [95, 106, 126].

Проведенный анализ показывает, что на практике наиболее часто используют формулу Лихтенеккера (формула 1.8), которая дает достаточно близкие к экспериментальным результаты. Она основана на усреднении логарифмов диэлектрических проницаемостей исходных компонентов с учетом их объемных долей.

Поэтому в данной работе решено для предварительного расчета диэлектрической проницаемости разрабатываемых композитов использовать формулу Лихтенеккера и проверить ее применимость для СВЧ-диапазона.

1.4 Выбор матрицы разрабатываемых композиционных материалов

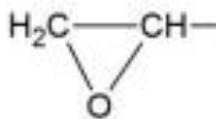
При изготовлении полимерных диэлектрических материалов используют две группы матриц в зависимости от их химической природы – это терморезистивные и термопластичные. Природа матрицы определяет диапазон технологических свойств, а также операции и режимы получения материалов [53,

55]. Основное преимущество термопластичных матриц в том, что им не требуется отверждение, однако они значительно дороже в сравнении с терморезактивными матрицами. В этом аспекте особый интерес представляет использование терморезактивных матриц на основе смол для создания композиционных материалов [41]. В пользу терморезактивных матриц говорит еще и тот факт, что значение ϵ полярных полимеров выше, чем значение ϵ неполярных (как указано в таблице 1.1 для эпоксидных смол $\epsilon = 3,7-4,3$; для полиэтилена $\epsilon = 2,25$), а это при разработке диэлектриков с повышенными значениями проницаемости немаловажно.

Основные применяемые в промышленности смолы - полиэфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные и полиимидные. Показано [4], что наиболее широкое применение нашли эпоксидные смолы ввиду своей долговечности, прочности, высокой адгезии к наполнителям, высокой механической прочности в отвержденном состоянии, малой усадки, стабильности размеров изделий, стойкости в различных средах, водо- и атмосферостойкости [1, 29, 45, 92].

Эпоксидные основы являются сложными композициями, так как помимо основного компонента (смолы), они содержат еще отвердитель, а также могут содержать модифицирующие добавки [36, 84].

Эпоксидные смолы представляют собой мономеры или олигомеры, содержащие две или более эпоксидных (оксиэтиленовых) групп:

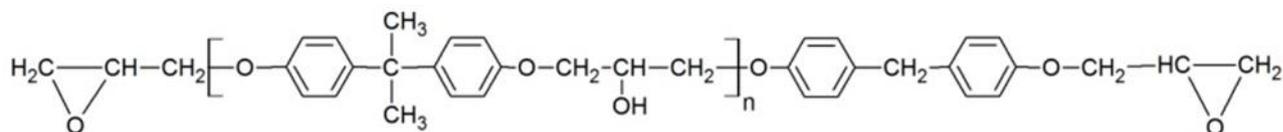


Эпоксидные группы легко вступают в различные реакции присоединения со многими веществами. В присутствии отвердителей эпоксидные олигомеры переходят в полимеры с пространственным строением, т. е. с сетчатой структурой [89, 94].

Среди эпоксидных смол в настоящее время почти 90 % общего производства составляют эпоксидно-диановые смолы [30, 64], так как они доступны и нетоксичны среди соединений данного класса. Эпоксидно-диановые

смолы – продукты поликонденсации эпихлоргидрина с бисфенолом А [88], то есть содержащие помимо эпоксидных групп еще мономер бисфенола А.

Общая формула диановых смол:



Смолы данного типа разделяют на три группы:

- низкоплавкие (жидкие), $n < 2$ (смолы марок ЭД-24, ЭД-22, ЭД-20);
- среднеплавкие, $n = 2-4$ (ЭД-16, ЭД-14, ЭД-40);
- высокоплавкие, $n > 4$ (ЭД-10, ЭД-8, ЭД-44, ЭД-6 и др.)

Доля эпоксидных групп в смолах первой группы изменяется от 20 до 24 % (масс). Смолы этой группы обладают высокой реакционной способностью.

Количество эпоксидных групп в смолах второй группы изменяется от 13 до 20 %. Эти смолы обладают повышенной вязкостью по сравнению со смолами первой группы.

Смолы третьей группы - это твердые продукты, размягчающиеся при температуре 50-100 °С. Эпоксидное число изменяется в пределах от 2 до 10 %.

Природа эпоксидных смол определяет технологию изготовления изделий на их основе [47, 67]. Детали из материалов на основе высокоплавких смол изготавливают методом литьевого прессования (трансферное / компрессионное) на гидравлическом прессе. Данный способ изготовления деталей представляет собой метод, при котором материал на основе высокоплавкой смолы при температуре размягчается (пластицируется) в загрузочной камере, откуда под давлением в виде расплава нагнетается в оформляющую полость пресс-формы. При этом в результате химической реакции отверждения, протекающей при повышенной температуре, материал принимает форму и размеры детали.

Материалы на основе низкоплавких смол представляют собой заливочные композиции, детали из которых изготавливаются методом заливки (литье без

Для проведения полной сшивки смолы соотношение количества функциональных групп в отвердителях и эпоксидных групп в смолах должно быть 1 : 1, т.е. стехиометрическим. Количество отвердителя рассчитывают по формуле [66]:

$$X = \frac{\mathcal{E} \cdot M_{от}}{N \cdot M_{эГ}} \quad (1.9)$$

где \mathcal{E} – содержание эпоксидных групп в смоле, % масс.;

$M_{от}$ – молекулярная масса отвердителя;

N – число функциональных групп в молекуле отвердителя, эквивалентных эпоксидной группе;

$M_{эГ} = 43$ – молекулярная масса эпоксидной группы.

Однако стоит отметить, что реально необходимое количество отвердителя обычно несколько отличается от теоретического и уточняется опытным путем.

Важной группой отвердителей «сшивающих» являются отвердители аминного типа. Первичные, вторичные и полиамины делятся на алифатические амины (отвердители «холодного» отверждения) и ароматические амины (отвердители «горячего» отверждения), используемые в методах заливки и литьевого прессования соответственно. Как показано выше, амины имеют реакционноспособные группы на обоих концах молекулы, которые вступают в реакцию с оксиэтиленовыми группами эпоксидных смол. Таким образом, образуется сшивка между молекулами смолы через «мостики» молекул отвердителя [60].

Традиционно в радиоэлектронной промышленности в качестве отвердителей «сшивающего» типа используют алифатические и ароматические полиамины. Поэтому и в данном исследовании отверждение эпоксидно-диановых смол решено проводить аминами – полиэтиленполиамин для низкоплавкой смолы и 4,4-диаминодифенилметан для высокоплавкой смолы соответственно.

1.5 Выбор перспективных наполнителей композиционных материалов

Известно, что повысить диэлектрическую проницаемость композита можно введением наполнителя с более высокой диэлектрической проницаемостью в матрицу с низкой проницаемостью [10, 110, 117]. Как видно, из данных таблицы 1.1 такими наполнителями, для изготовления полимерных материалов конструкционного назначения могут быть соединения титана.

Многие СВЧ-диэлектрики с повышенной диэлектрической проницаемостью базируются на структурах с октаэдрами типа TiO_6 и в центре каждого октаэдра находится ион Ti^{4+} (рисунок 1.4). Октаэдры могут соединяться друг с другом своими ребрами: рутил, соединенный двумя ребрами; брукит, соединенный тремя ребрами и анатаз, соединенный четырьмя ребрами. Стоит отметить, что рутил является самой стабильной модификацией диоксида титана и именно он используется в керамической технологии [20, 21, 83].

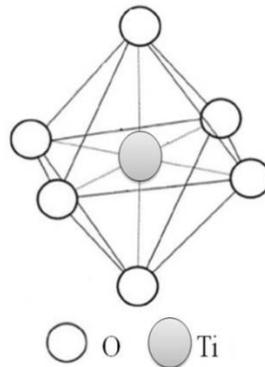


Рисунок 1.4 – Октаэдр типа TiO_6

В рутиле каждый атом титана окружен двумя атомами кислорода на расстоянии 0,201 нм и четырьмя атомами кислорода на расстоянии 0,192 нм, образуя искаженный октаэдр. В таких структурах имеет место сильная корреляция между электронными орбиталями, растянутыми в направлении [001]. При этом центральный четырехвалентный катион Ti^{4+} сильно притягивает электронные орбитали шести кислородных анионов, что делает октаэдр сильно поляризованной структурной единицей и этот факт обеспечивает повышенную диэлектрическую проницаемость (рисунок 1.5).

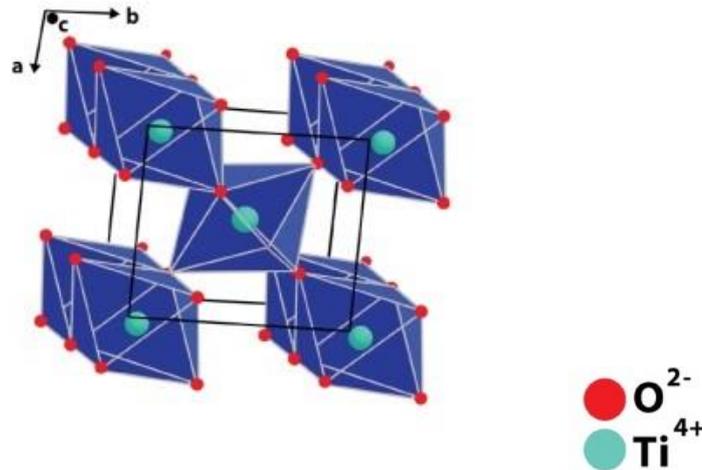


Рисунок 1.5 – Кристаллическая решетка диоксида титана модификации рутил [73]

Так в работе [85] для получения композита с высокими радиотехническими и физико-механическими характеристиками вводили диоксид титана TiO_2 в сверхвысокомолекулярный полиэтилен, так как он обладает высокой диэлектрической проницаемостью, малыми диэлектрическими потерями. Кроме того, диоксид титана повышает твердость, атмосферостойкость и теплостойкость композиционного материала. В результате наполнения диоксидом титана ударная вязкость возросла на 50 %, твердость на 35 %, диэлектрическая проницаемость на 10 % относительно ненаполненного полиолефина. Авторы рекомендуют полученные композиционные материалы для изготовления деталей радиотехнического назначения и конструкционных высоконагруженных деталей [72].

Группа исследователей [50] разработала композиционный материал на основе эпоксидной смолы с наполнением диоксида титана и стеклянных микросфер. Использование диоксида титана в качестве наполнителя обеспечивало получение композиционного материала с заданной диэлектрической проницаемостью и плотностью. Ученые отметили также, что данный материал имеет однородную структуру, что обеспечивает повторяемость изготовления деталей с заданными характеристиками при эксплуатации.

В работе [68] ученые исследуя эпоксидные композиты, наполненные диоксидом титана, установили перспективность их использования в качестве термостойких защитных покрытий. Авторы рекомендовали для отверждения эпоксидно-титаноксидных композитов использовать аминное отверждение.

Анализируя кристаллическую решетку рутила видно, что в данную структуру между октаэдрами могут встраиваться ионы других металлов. Поэтому авторы [116] предложили для термостабилизации диэлектрической проницаемости рутила использовать оксид бария BaO. На рисунке 1.6 показана электронная оболочка бария. Видно, что из-за вакантной глубокой 4f-орбитали внешняя оболочка отдалена от ядра Ba^{2+} и по этой причине легко поддается взаимодействию со своим окружением.

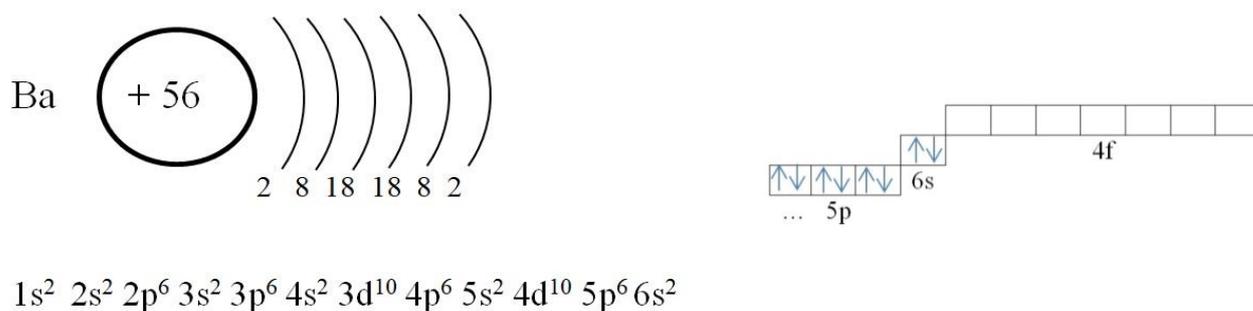


Рисунок 1.6 – Электронная оболочка бария

Тяжелый ион бария Ba^{2+} , размещаясь между октаэдрами TiO_6 , оказывает сильное влияние на внешние оболочки ионов кислорода O^{2-} . Таким образом, в системе BaO- TiO_2 можно регулировать свойства соединений, управляя спецификой взаимодействия электронных оболочек. Показано, что при повышении концентрации BaO в системе BaO- TiO_2 расположение кислородных октаэдров сильно изменяется до появления тетратитаната бария $BaTi_4O_9$ ($BaO \cdot 4TiO_2$).

Авторы [108] исследовали композиты на основе эпоксидной смолы и тетратитаната бария. Установили, что диэлектрические проницаемости композита с одним и тем же содержанием наполнителя с повышением частоты оставались

неизменными, как показано на рисунке 1.7. В то же время при повышении концентрации наполнителя диэлектрические проницаемости композитов возрастают.

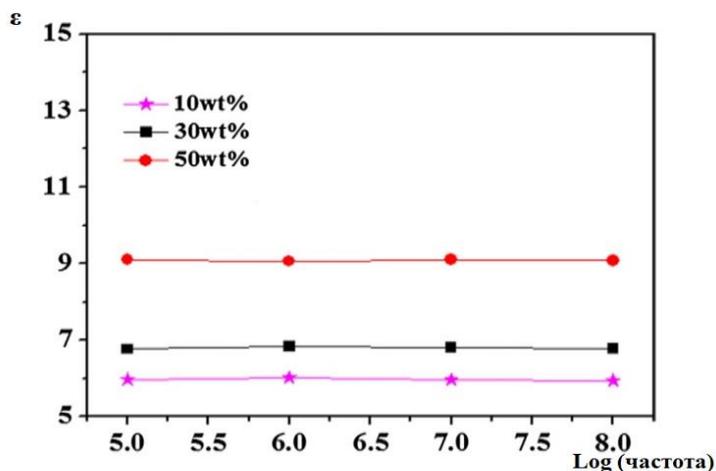


Рисунок 1.7 – Зависимости диэлектрических проницаемостей композитов с разной концентрацией тетрагидратата бария [108]

При этом увеличение концентрации ВаО в системе ВаО-ТiО₂ сверх 50 % ведет к формированию титаната бария (ВаО·ТiО₂) с высокой диэлектрической проницаемостью. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации оксида бария в системе расположение кислородных октаэдров ТiО₆ изменяется, но при этом остается правильным, как показано на рисунке 1.8.

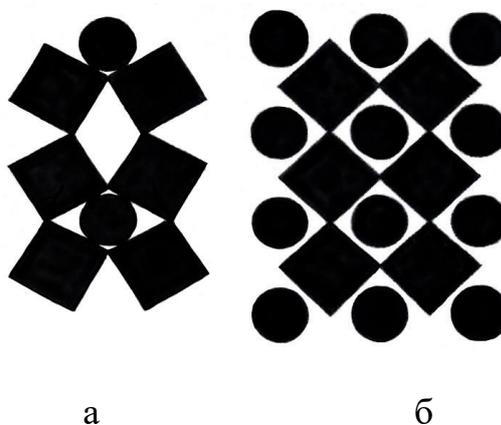


Рисунок 1.8 – Схема структур:

а) тетрагидратата бария ВаТi₄О₉; б) титаната бария ВаТiО₃

Известно применение титаната бария в качестве наполнителя в полимерных композиционных материалах. Так исследования свойств композиционного материала с наполнением титаната бария, представленные в работе [27] показали, что при введении BaTiO_3 в полиметилсилоксан от 10 до 25 % масс. диэлектрическая проницаемость композита изменяется с 7,9 до 9,7 как показано на рисунке 1.9.

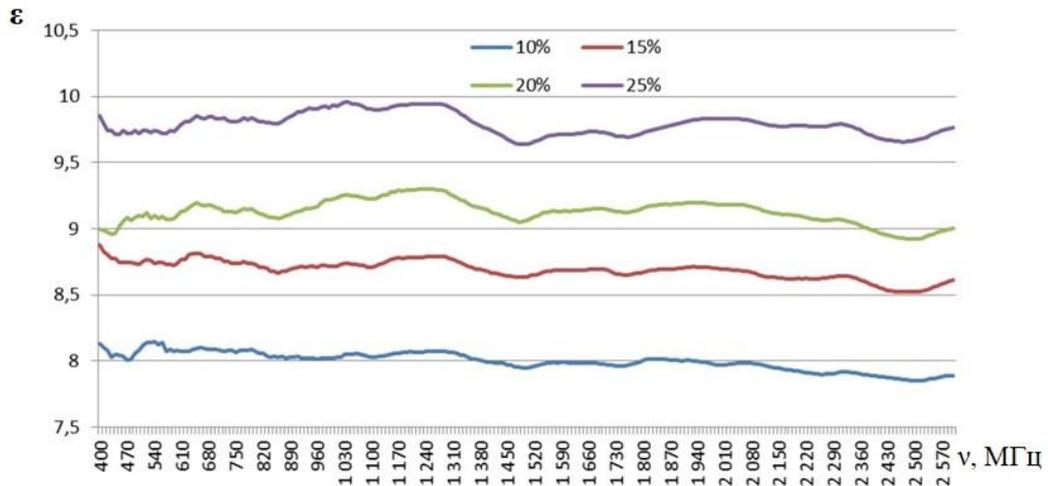


Рисунок 1.9 – Изменение диэлектрической проницаемости композита в диапазоне частот от 400 до 2600 МГц (10 %, 15 %, 20 %, 25 % масс. наполнение BaTiO_3) [27]

Однако данный композит невозможно использовать для изготовления деталей конструкционного назначения, вследствие высокой эластичности полиметилсилоксана.

Известны исследования ученых из Кореи [122], которые разработали композиты, наполненные титанатом бария для использования в качестве пленок конденсаторов. Показана технология получения покрытия конденсаторов из композиционного материала на валковой установке с получением пленки толщиной 12,5 мкм с повышенным значением проницаемости. Также авторы отметили, что максимальное наполнение матрицы титанатом бария составляет 60 % об., а при дальнейшем введении наполнителя диэлектрическая проницаемость снижается вследствие появления пор и пустот.

Группа ученых из Тайваньского университета материаловедения и инженерных наук [100] исследовали наполнение титанатом бария эпоксидных смол с предварительной температурной обработкой порошка. Установили, что диэлектрические проницаемости композитов на основе эпоксидных смол, наполненные титанатом бария, практически не зависят от температуры, что позволяет использовать их в широком температурном диапазоне. При исследовании микроструктуры наполненных образцов обнаружено, что внутренние поры начинают появляться, когда объемное соотношение наполнителя достигает 20 %, как показано на рисунке 1.10.

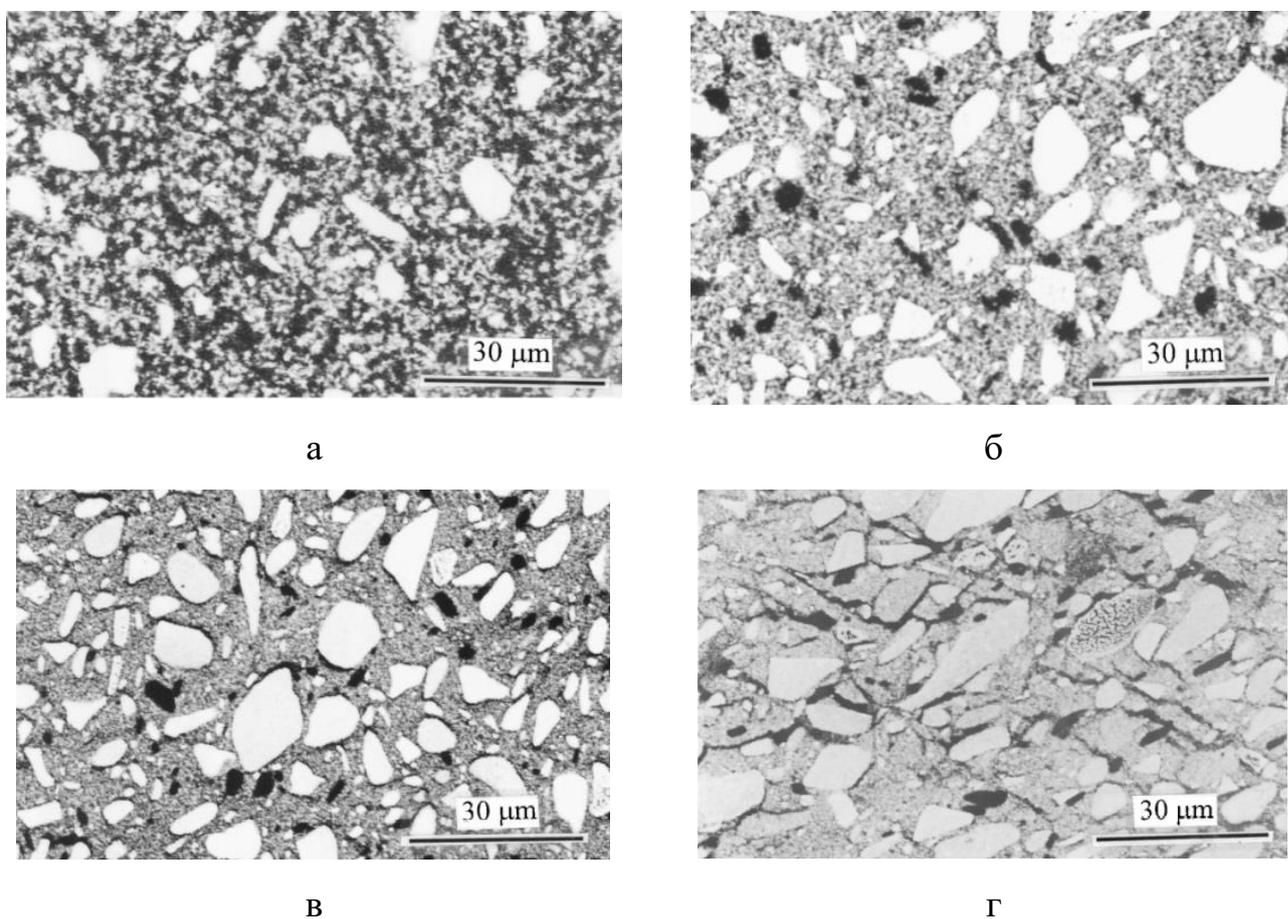


Рисунок 1.10 – SEM поверхности пленок полимерного композита с различным объемным наполнением:

а) 10 %; б) 20 %; в) 30 %; г) 40 % [100]

В тоже время межфазные поры между титанатом бария и смолой видны в 40 %-наполненном композите (рисунок 1.10 г). Авторами даны рекомендации по подготовке наполнителя, однако, в данном исследовании нет данных о возможности практического применения данных составов.

Авторы работы [115] исследовали диэлектрические свойства композиционных материалов, наполненных титанатом бария, в зависимости от содержания наполнителя. Рассматривали две группы материалов: композиты на основе чистой эпоксидной смолы и на эпоксидной основе, разведенной тетрагидрофураном (ТГФ) соответственно. Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь композита на основе чистой эпоксидной смолы в зависимости от содержания наполнителя и частоты приведены на рисунках 1.11 - 1.12.

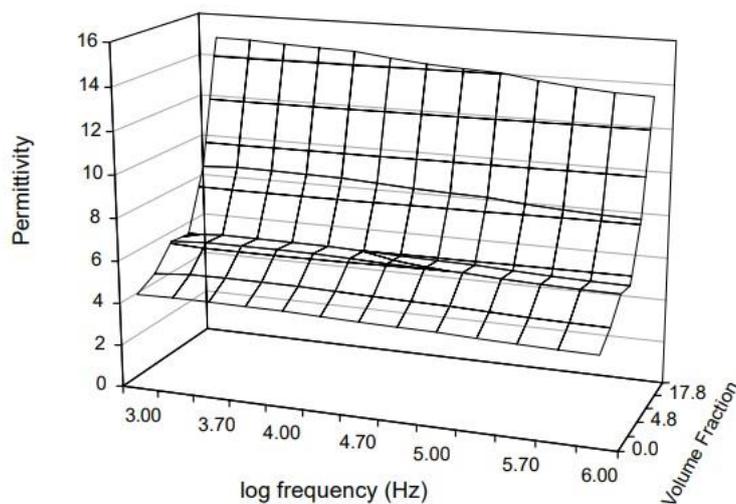


Рисунок 1.11 – Диэлектрическая проницаемость композита в зависимости от частоты и содержания наполнителя [115]

Установлено, что диэлектрическая проницаемость увеличивается с увеличением объемной доли наполнителя, в то время как тангенс угла диэлектрических потерь практически постоянен при любой объемной доле наполнителя в изучаемом диапазоне частот. Ученые отметили, что аналогичные зависимости наблюдались и для композитов на основе разбавленной ТГФ смолой,

но вследствие снижения вязкости смолы данные композиты возможно сделать более высоконаполненные.

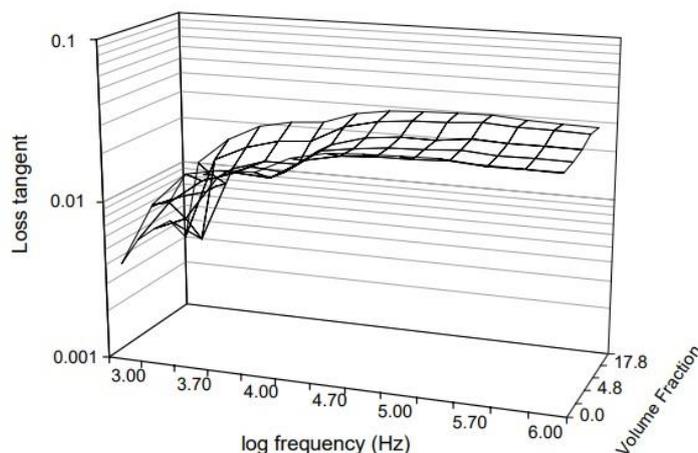


Рисунок 1.12 – Тангенс угла диэлектрических потерь композита в зависимости от частоты и содержания наполнителя [115]

Исходя из вышесказанного, следует, что получение и исследование композиционных материалов на основе эпоксидно-диановых смол, наполненных соединениями титана, такими как диоксид титана и титанат бария, определение влияния состава на диэлектрические и технологические свойства являются актуальным направлением изучения СВЧ-материалов.

Стоит отметить, что данные исследования композиционных материалов важны не только с точки зрения выявления закономерностей влияния на свойства композитов, но и с практической стороны их применения, поскольку для промышленности очень востребованы новые конструкционные материалы с высокими диэлектрическими свойствами.

Таким образом, показано, что эпоксидные полимерные материалы, наполненные соединениями титана, являются перспективными для СВЧ-индустрии. Они могут сочетать в себе комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств при простоте изготовления деталей. Явным преимуществом является возможность регулирования свойств в нужном диапазоне значений, в зависимости от объема наполнения и изучение данных процессов весьма актуальное направление материаловедения.

1.6 Влияние дисперсности частиц наполнителя на свойства композиционных материалов

В последние годы в Российской Федерации и за рубежом проводятся исследования влияния размера частиц наполнителя на специфические свойства композиционных материалов.

Так, группа ученых ФГУН «ВНИИ АМ» [25] исследовали композиционные материалы на основе полидиметилового силоксанового каучука СКТН-А. В качестве наполнителя использовали порошок карбонильного железа марки Р-10 размером 5-10 мкм. Для получения более мелкой фракции наполнителя проводили бисерный помол с получением порошка размером 0,5 - 4 мкм. Оценка радиотехнических свойств проводилась с использованием векторного анализатора цепей и рупорной антенны в диапазоне от 7,5 до 12,5 ГГц. Измерение зависимостей коэффициента отражения для образцов, содержащих две различные фракции наполнителя, показало, что при равных объемных концентрациях функциональных частиц образец, наполненный порошком после помола, обладает более низким коэффициентом отражения в отличие от образца, наполненного порошком в исходном состоянии. Зависимости коэффициента отражения от частоты приведены на рисунке 1.13.

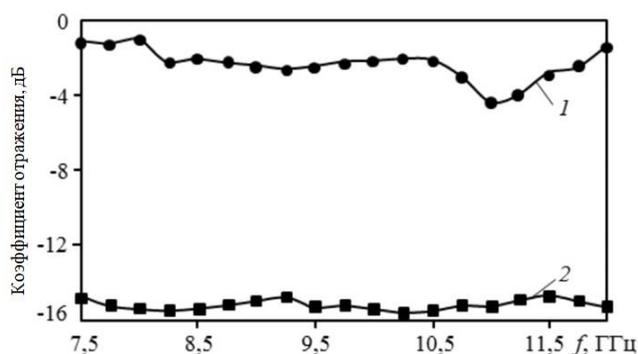


Рисунок 1.13 – Зависимость коэффициента отражения от частоты для образцов: 1 – образец, наполненный порошком наполнителя в исходном состоянии; 2 – образец, наполненный порошком после помола [25]

Показано, что образец, наполненный порошком наполнителя после помола, имеет коэффициент отражения не выше -15 дБ во всем частотном диапазоне без выраженного резонанса. В тоже время образец композиционного материала, наполненный порошком в исходном состоянии той же концентрации, имеет высокие коэффициенты отражения, близкие к -1 дБ, с резонансом при частоте 11 ГГц. При этом исследователи отмечают снижение весовых характеристик материала на 40 % [25].

Группа ученых из Кореи, исследовала композиционный материал на основе эпоксидной смолы Araldite 506 для использования его в полупроводниковых приборах с повышенными требованиями к теплопроводности. Установили, что для достижения более высокого объемного наполнения композита до 57 % необходимо использовать частицы нитрида алюминия мелких размеров. Показано, что использование частиц наполнителя размером 5,88 мкм привело к получению высоконаполненного композита, не вызывая чрезмерной вязкости при его приготовлении. Также установлено, что самая высокая теплопроводность такого композита, измеренная методом горячего диска, составляла 3,39 Вт/м·К, которая примерно в 15 раз выше, чем у чистой эпоксидной смолы [103].

В работе [99] авторы исследовали композит на основе ПТФЭ, наполненный наноразмерными наполнителями – 3 мкм Al_2O_3 и 2 мкм MgO. Для получения композитов с более высокой диэлектрической проницаемостью ученые рекомендовали использовать наполнители с малыми размерами частиц и более высокими значениями диэлектрической проницаемости.

Авторы работ [59] дают практические рекомендации по предотвращению пробоя диэлектриков, т. е. ситуации, когда полимер утрачивает свои электроизоляционные свойства. При создании композиционных полимерных материалов они рекомендуют стремиться к использованию минимальных размеров наполнителей и обеспечивать их равномерное распределение в массе композита, так как это предотвратит возможное появление в матрице большого количества пор, микротрещин и микрон зон внутренних напряжений.

Ни и другие из Финляндии [101] исследовали влияние размера частиц BST ($\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$) на диэлектрические свойства композита на основе циклического олефина. Ученые использовали размер порошка BST 0,2-2 мкм для наполнения микрокомпозита BSTс-COC и наноразмер порошка BST менее 200 нм для наполнения нанокомпозита BSTн-COC, соответственно. SEM изображения композитов приведены на рисунке 1.14.

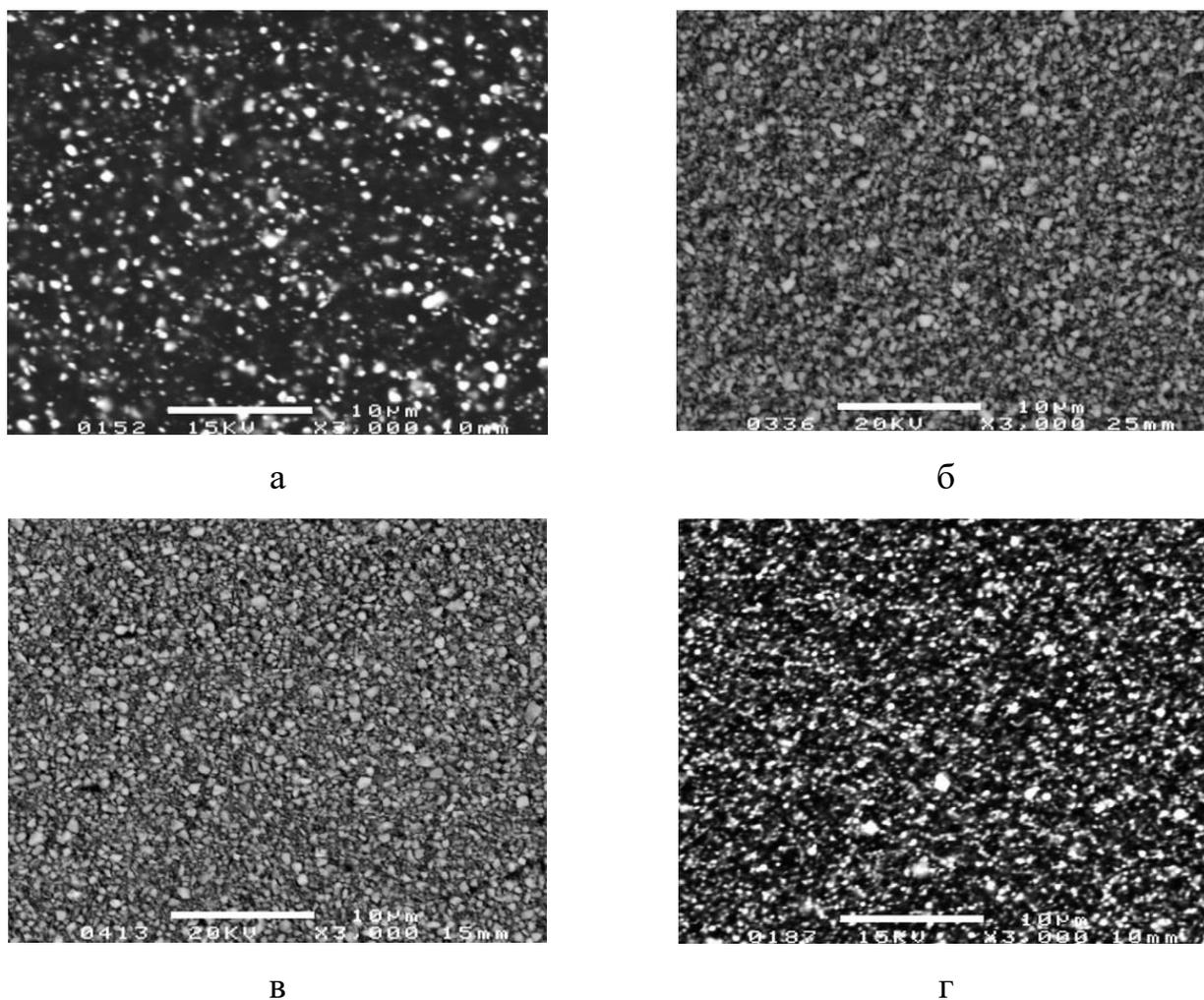


Рисунок 1.14 – SEM изображения микрокомпозитов BSTс-COC с наполнением а) 10 % об.; б) 40 % об.; в) 60 % об. и г) нанокомпозита BSTн-COC с наполнением 10 % об. [101]

На рисунках 1.14 а, б, в видно, что с увеличением содержания наполнителя частицы равномерно распределяются в полимерной матрице. Рисунок 1.14 г демонстрирует, что частицы в нанокомпозите BSTн-COC образуют более

однородную структуру, чем в микрокомпозите BSTс-COC с тем же наполнением 10 % об. (рисунок 1.14 а).

Авторы исследования отмечают также, что наночастицы легче вводятся в полимерную основу, чем микрочастицы. Однако при высоком наполнении это напротив становится сделать сложнее. Диэлектрическая проницаемость исследуемых композитов возрастает с увеличением наполнения, при этом для 25 % нанокомпозита BSTн-COC проницаемость равна 7,3, как показано на рисунке 1.15.

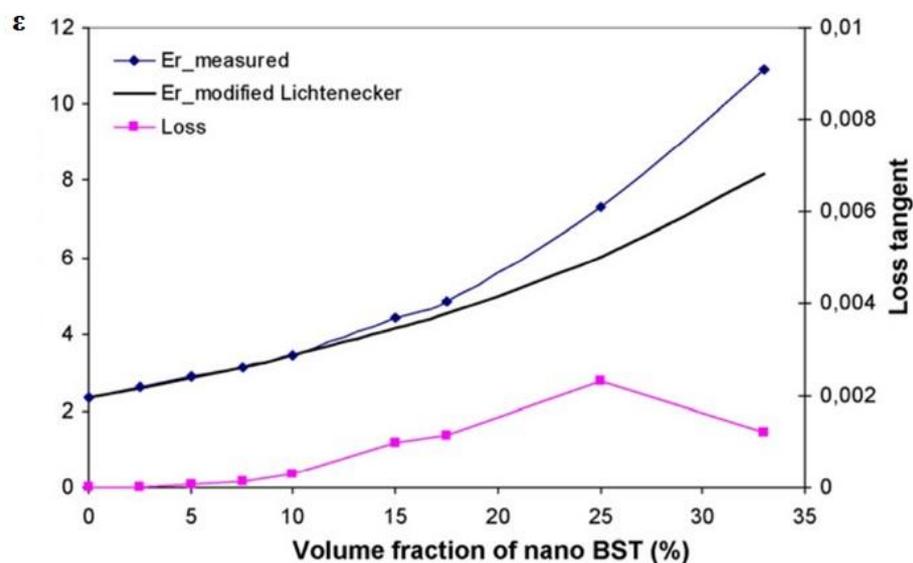


Рисунок 1.15 – Зависимость диэлектрической проницаемости нанокомпозита от содержания наполнителя [101]

Тогда как 25 % микрокомпозит BSTс-COC имеет диэлектрическую проницаемость 6. Таким образом, нанокомпозиты имеют диэлектрическую проницаемость ориентировочно на 10 % выше, чем композит наполненный микрочастицами, а также дает более ровную и однородную микроструктуру.

Ученые из Китая изучали влияние размера частиц наполнителя на свойства композиционного материала PTFE/SiO₂. Для исследования использовали частицы наполнителя двух размеров – 5 мкм и 25 мкм. В работе установлено, что диэлектрические свойства композита повышаются с увеличением содержания наполнителя как показано на рисунке 1.16 для обеих фракций.

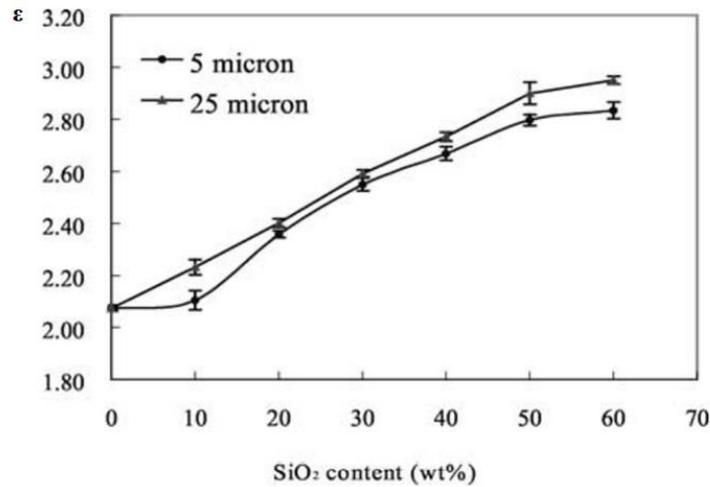


Рисунок 1.16 – Зависимость диэлектрической проницаемости композита от содержания наполнителя [98]

В тоже время композит, наполненный мелкой фракцией, имел нежелательно высокие влагопоглощение и диэлектрические потери, как показано на рисунках 1.17 - 1.18.

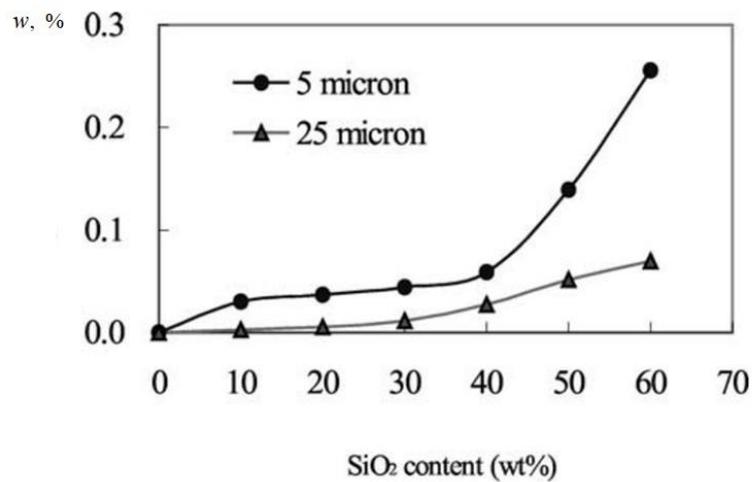


Рисунок 1.17 – Зависимость влагопоглощения композита от содержания наполнителя [98]

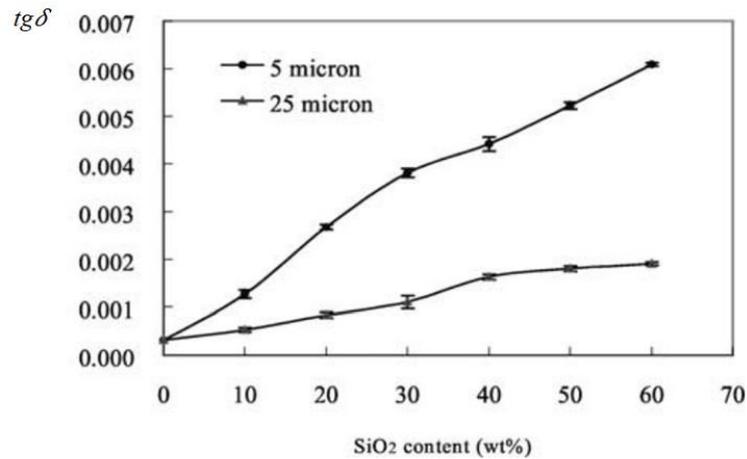


Рисунок 1.18 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь композита от содержания наполнителя [98]

Поэтому предложено, для уменьшения водопоглощения материала до приемлемых значений, проводить обработку силоксановым веществом.

Авторы из США [123] изучали свойства композитов на основе эпоксидной смолы, наполненные диоксидом кремния, применяемых в электронике. Для исследований использовали частицы SiO₂ наноразмера – 100 нм и микроразмера – 3 мкм. Установили, что диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь нанокompозита на низких частотах значительно выше, чем микрокомпозита, что продемонстрировано на рисунке 1.19.

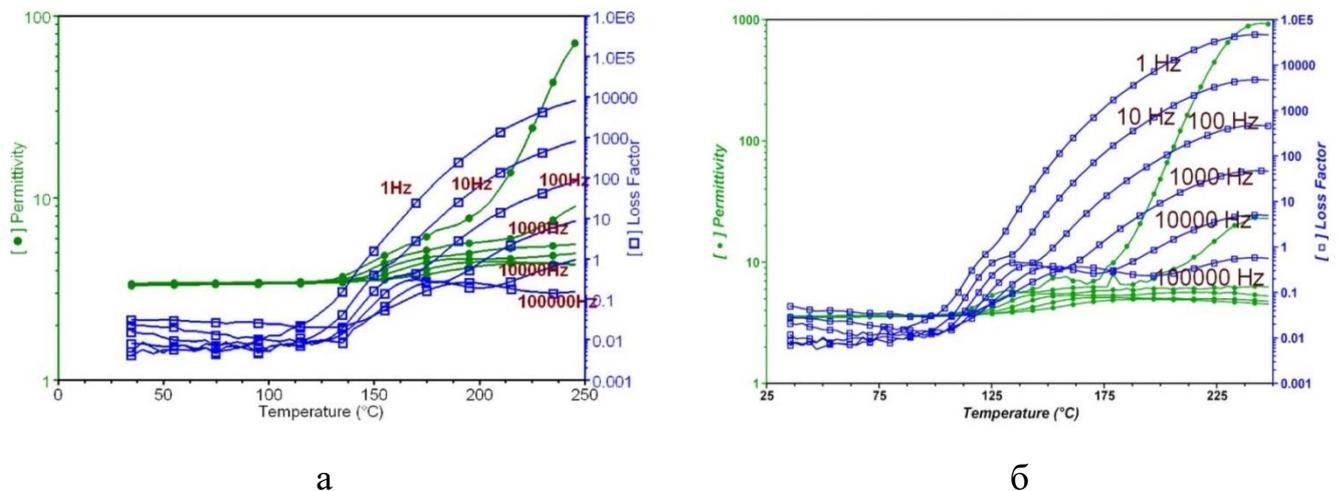


Рисунок 1.19 – Диэлектрические свойства:
а) микрокомпозита; б) нанокompозита [123]

Кроме того, отмечено, что вода, поглощенная композитом оказывает негативное влияние на диэлектрические потери $\text{tg}\delta$ как для микро-, так и нанокомпозита.

Авторы работы [125] исследуя свойства полимерных композитов, установили, что диэлектрические свойства также зависят от размера частиц наполнителя. Показано, что диэлектрическая проницаемость повышается с увеличением размера частиц (рисунок 1.20)

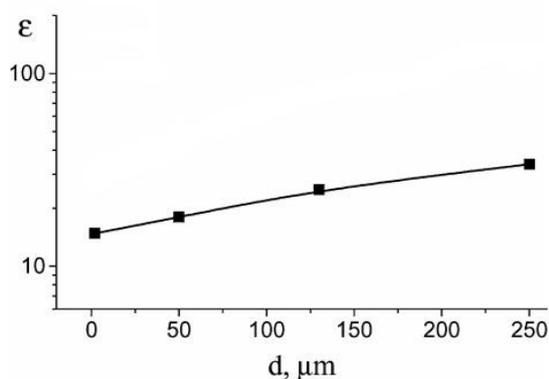


Рисунок 1.20 – Диэлектрическая проницаемость композиционного материала в зависимости от размера частиц наполнителя [125]

Такое поведение авторы объясняют вероятным наличием дефектного поверхностного слоя на частицах наполнителя, свойства которого отличны от свойств частицы в объеме. Также авторы исследовали температурные зависимости диэлектрических потерь для композита на основе смолы АТ-1 при различных размерах частиц BaTiO_3 , представленные на рисунке 1.21.

Установлено, что в эпоксидных композитах температурные зависимости диэлектрических потерь практически не зависят от размера частиц наполнителя. В данном исследовании теоретический расчет проводился по формуле Брюггемана, наилучшее совпадение с экспериментальными данными наблюдалось для композитов со средним размером частиц и концентрацией наполнителя ниже 30 % об.

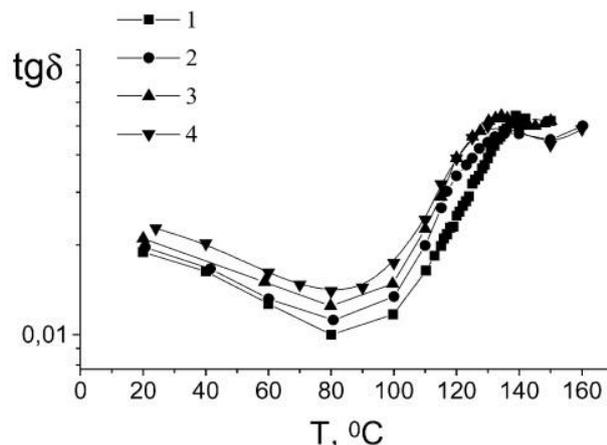


Рисунок 1.21 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для наполнителя разных размеров:

1 – 2 мкм; 2 – 50 мкм; 3 – 100-160 мкм; 4 – 200-300 мкм [125]

Проведенный анализ показывает, что в данной работе также целесообразно исследовать влияние размера частиц на диэлектрические свойства для конкретной системы материалов.

1.7 Цели и задачи диссертационной работы

Проведенный литературный обзор показывает перспективность создания новых полимерных композиционных материалов для изделий СВЧ-диапазона и позволяет сформулировать цель и задачи диссертационного исследования.

Цель диссертационной работы – разработка композиционного материала на основе эпоксидно-диановой смолы с высокой диэлектрической проницаемостью для изготовления деталей радиоэлектронного назначения.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

1. Получить и исследовать составы композиционных материалов на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы, изготавливаемых методом прессования, отличающиеся концентрацией соединений титана, их влияние на диэлектрическую проницаемость и технологические свойства.

2. Получить и исследовать составы композиционных материалов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы, изготавливаемых методом заливки, отличающиеся концентрацией соединений титана, их влияние на диэлектрическую проницаемость и технологические свойства.

3. Установить наиболее перспективный, с точки зрения показателя диэлектрической проницаемости, состав композиционного материала для дальнейших исследований.

4. Исследовать влияние модальности загрузки выбранного наполнителя и его дисперсности на структуру и свойства композиционных материалов.

5. Исследовать фазовый состав и тонкую структуру перспективного композиционного материала и определить их влияние на эксплуатационные свойства.

6. Апробировать результаты исследований в условиях производства.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследований являлись две группы композиционных материалов.

В качестве основы для создания композиционных материалов первой группы был взят готовый прессовочный эпоксидный материал УП-284С [79]. Данный материал традиционно используется в промышленности для изготовления деталей методом литьевого прессования и представляет собой терморезистивную композицию на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-8, отвердителя - 4,4-диаминодифенилметана, красителя – фталоцианинового зеленого, наполнителя – микростекловолокна и ускорителя – УП-0632 (производитель ПАО «Уралхимпласт»). Характеристики материала УП-284С партии № 28 представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики прессовочного эпоксидного материала марки УП-284С [33]

Наименование показателей	Значение [79]	Результат испытания партии № 28
Внешний вид и цвет	Крупнодисперсный порошок зеленого цвета	Соответствует
Текучесть по спирали, мм, не менее	200	600
Твердость по Шору, HD, не менее	78	80
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^{10} Гц	4,4	4,4
Усадка, %	0,5	0,5
Водопоглощение, %	0,09	0,09

В качестве наполнителей использовались - диоксид титана марки РК (производитель ООО «НИИ ПМ») [77] и титанат бария марки ТБК-1 (производитель ЗАО «НПФ «Люминофор») [75]. Основные характеристики

диоксида титана партии № 9 приведены в таблице 2.2, титаната бария партии № 22 – в таблице 2.3.

Таблица 2.2 – Характеристики диоксида титана (TiO_2)

Наименование показателей	Значение [77]	Результат испытания партии № 9
Массовая доля двуоксида титана, %, не менее	99	99
Массовая доля рутильной формы, %, не менее	97	97
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,2	0,2
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	3300-4600	3300

Таблица 2.3 – Характеристики титаната бария (BaTiO_3)

Наименование показателей	Значение [75]	Результат испытания партии № 22
Внешний вид	Порошок белого, белого с желтоватым оттенком или белого с кремовым оттенком цвета	Порошок белого цвета
Мольное соотношение BaO/TiO_2	0,95-1,0	0,98
Массовая доля свободного оксида бария ($\text{BaO}_{\text{своб}}$), %, не более	2,0	0,3
Массовая доля воды, %, не более	0,2	0,1
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	0,4	0,1

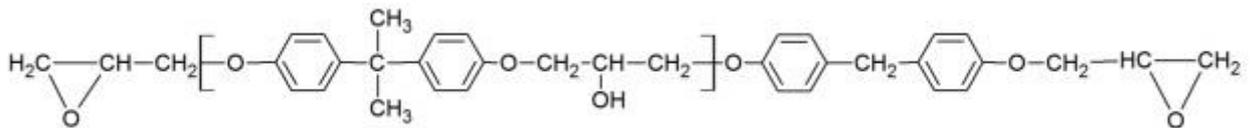
Для исследований подготовлены композиционные материалы первой группы: УП-Т (наполненные диоксидом титана) и УП-БТ (наполненные титанатом бария). Составы композиционных материалов первой группы, используемые в диссертационной работе представлены в таблице 2.4.

В данной работе для сравнения свойств исследуемых композитов в качестве эталонного материала выбран эпоксидный пресс-материал УП-284С (УП).

Таблица 2.4 – Экспериментальные составы композиционных диэлектрических материалов первой группы

Композиционный материал	Обозначение материала	Состав, % масс.		
		УП-284С	TiO ₂	BaTiO ₃
Композиционный диэлектрический материал УП-Т	УП	100	-	-
	УП-7Т	93,0	7,0	-
	УП-15Т	85,0	15,0	-
	УП-30Т	70,0	30,0	-
Композиционный диэлектрический материал УП-БТ	УП-7БТ	93,0	-	7,0
	УП-15БТ	85,0	-	15,0
	УП-30БТ	70,0	-	30,0
	УП-35БТ	65,0	-	35,0

В качестве основы для создания композиционных материалов второй группы была взята низкоплавкая эпоксидно-диановая смола ЭД-20 (производитель ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова») [12], общая формула которой имеет вид:



В качестве отвердителя использовался полиэтиленполиамин марки А (ПЭПА) (производитель АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ») [22, 76], который представляет собой техническую смесь аминов, общая формула которых имеет вид:



$$n = 1 \div 7$$

В качестве наполнителей использовались также диоксид титана (таблица 2.2) и титанат бария (таблица 2.3).

Основные характеристики эпоксидно-диановой смолы партии № 21-21 приведены в таблице 2.5, а используемого отвердителя полиэтиленполиамиона партии № 48028 – в таблице 2.6.

Таблица 2.5 – Характеристики эпоксидно-диановой смолы ЭД-20

Наименование показателей	Значение [12]	Результат испытания партии № 21-21
Внешний вид	Вязкая прозрачная	Соответствует
Массовая доля эпоксидных групп, %	20-22,5	21,7
Массовая доля иона хлора, %, не более	0,001	0,001
Массовая доля гидроксильных групп, %, не более	1,7	Соответствует
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,2	0,05
Динамическая вязкость, Па·с, при (25±0,1) °С	13-20	20
Время желатинизации, ч, не менее	8,0	более 8,0

Таблица 2.6 – Характеристики полиэтиленполиамины марки А

Наименование показателей	Значение по [76]	Результат испытания партии № 48028
Внешний вид	Жидкость от светло-желтого до темно-бурого цвета	Соответствует
Массовая доля общего азота, %, не менее	30	31
Массовая доля минеральных примесей, %, не более	0,2	отсутствует
Отверждающая способность, ч, не более	1,5	1,2
Массовая доля третичных аминогрупп, %, в пределах	5-9	7
Массовая доля воды, %, не более	2	0,2

Для исследований подготовлены композиционные материалы второй группы: ЭД-Т (наполненные диоксидом титана) и ЭД-БТ (наполненные титанатом бария). Составы композиционных материалов второй группы, используемые в диссертационной работе представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Экспериментальные составы композиционных диэлектрических материалов второй группы

Композиционный материал	Обозначение материала	Состав, % масс.			
		ЭД-20	ПЭПА	TiO ₂	BaTiO ₃
Композиционный диэлектрический материал ЭД-Т	ЭД-20Т	72,0	8,0	20,0	-
	ЭД-25Т	67,5	7,5	25,0	-
	ЭД-30Т	63,0	7,0	30,0	-
	ЭД-35Т	58,5	6,5	35,0	-
	ЭД-40Т	54,0	6,0	40,0	-
	ЭД-50Т	45,0	5,0	50,0	-
	ЭД-60Т	36,0	4,0	60,0	-
Композиционный диэлектрический материал ЭД-БТ	ЭД-20БТ	72,0	8,0	-	20,0
	ЭД-25БТ	67,5	7,5	-	25,0
	ЭД-30БТ	63,0	7,0	-	30,0
	ЭД-35БТ	58,5	6,5	-	35,0
	ЭД-40БТ	54,0	6,0	-	40,0
	ЭД-50БТ	45,0	5,0	-	50,0
	ЭД-60БТ	36,0	4,0	-	60,0
	ЭД-70БТ	27,0	3,0	-	70,0

2.2 Технологии получения композиционных диэлектрических материалов

Композиционные диэлектрические материалы первой группы представляют собой прессовочные композиции на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы.

Прессовочные композиции изготавливались смешиванием компонентов в лабораторной мельнице с шарами из нержавеющей стали диаметром 15 мм. Предварительная сушка наполнителей проводилась на металлическом противне слоем от 2 до 3 см при температуре (110 ± 10) °С в течение 3 часов, затем охлаждение до комнатной температуры (25 ± 5) °С.

Изготовление деталей из композиционного материала проводили методом литьевого прессования на гидравлическом прессе плунжерного типа ДЕ 2430 (ЗАО «Нелидовский завод гидравлических прессов», рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Гидравлический пресс ДЕ 2430

Сущность данного метода заключается в формировании изделий под давлением из пресс-материалов, нагретых до вязкотекучего состояния в полости формирующего инструмента – пресс-формы [6, 59]. При литьевом прессовании стадии расплавления материала и формирования изделий разделены. Материал загружается в загрузочную камеру, состоящую из корпуса (рисунок 2.2 а) и поршня (рисунок 2.2 б), в которой он переходит в вязко-текучее состояние, а затем по литниковому каналу (поз. 7 рисунка 2.3) уже поступает в оформляющую полость пресс-формы. При перемещении через узкий литниковый канал расплавленный материал интенсивно перемешивается, дополнительно нагревается благодаря трению, за счет этого отверждение происходит равномернее, что и обеспечивает равномерность свойств конечных изделий.

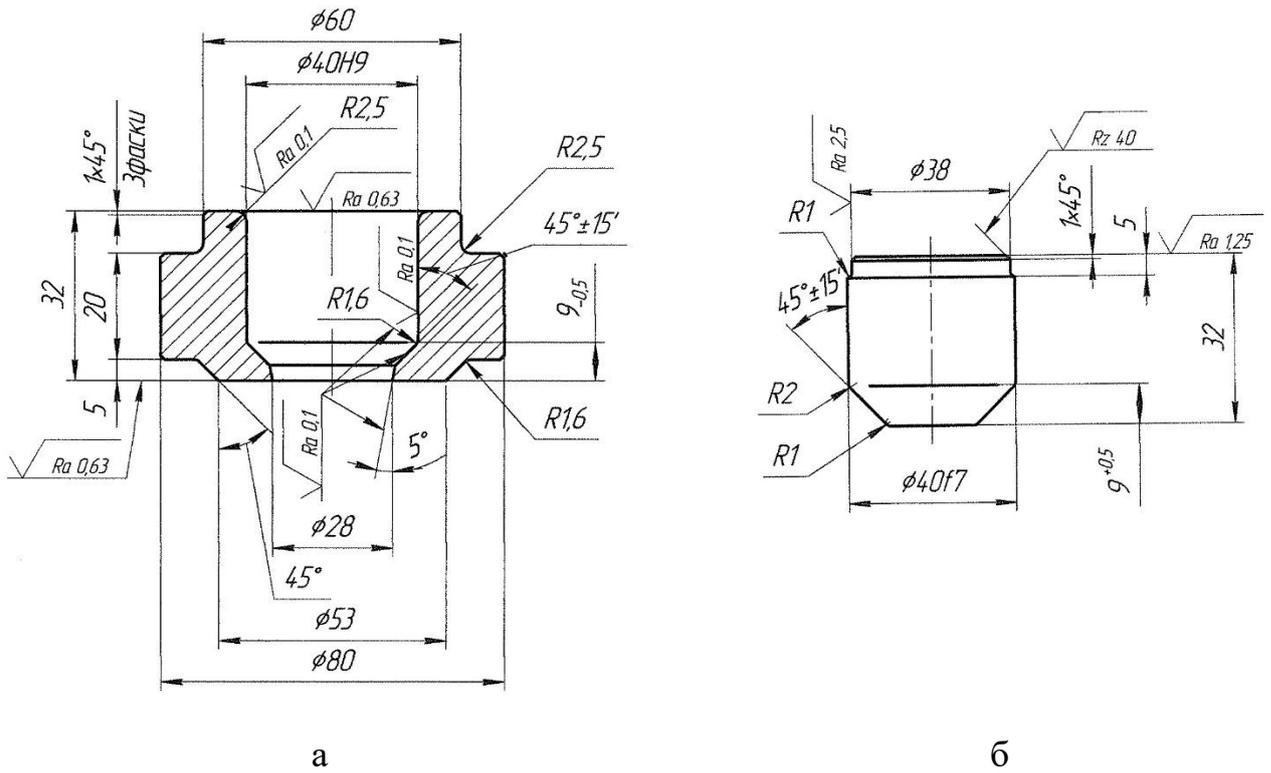


Рисунок 2.2 – Загрузочная камера для литейного прессования:

а) корпус; б) поршень

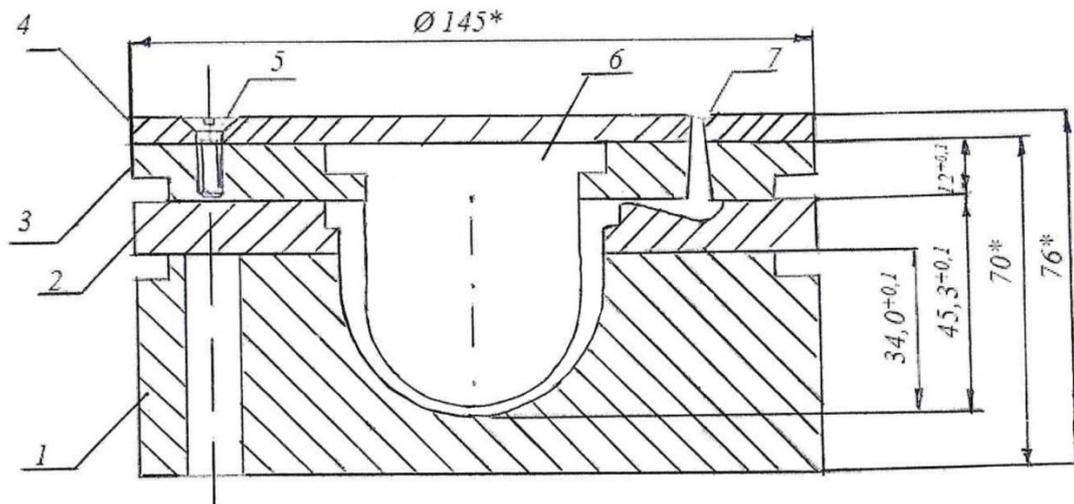


Рисунок 2.3 – Пресс-форма для прессования корпусного элемента:

1 – матрица; 2 – съемник; 3 – пуансонодержатель; 4 – плита литниковая;

5 – винт; 6 – пуансон; 7 – литниковый канал

(* размеры приведены для справок)

Технологический процесс изготовления изделий из композиционных диэлектрических материалов первой группы состоит из следующих операций:

1. подготовка пресс-материала (гомогенизация, при приготовлении наполненных материалов смешивание исходных компонентов);
2. дозирование пресс-материала;
3. подготовка загрузочной камеры и пресс-формы;
4. прессование (нагрев загрузочной камеры и пресс-формы, загрузка навески, выдержка под давлением, разъем пресс-формы, извлечение изделия, очистка пресс-формы и загрузочной камеры, визуальный контроль качества изделия);
5. термическая обработка;
6. механическая обработка изделия;
7. контроль изделия.

Для определения физико-механических и диэлектрических свойств были изготовлены плоские образцы размерами 10×23×10 мм, а затем и корпусные элементы [13]. Рекомендуемые технологические режимы изготовления представлены в таблице 2.8¹.

Таблица 2.8 – Технологические режимы изготовления образцов

Параметры изготовления	Наполнитель композиционного материала	
	TiO ₂	BaTiO ₃
Температура прессования, °С	125-145	150-160
Удельное давление, МПа	15-25	20-35
Количество подпрессовок, шт	2-3	2-3
Выдержка под давлением, мин - плоский образец	20	25
Термическая обработка: - время, ч - температура, °С	8 160±10	8 160±10

¹ Автор благодарит руководство и специалистов цеха по переработке пластмасс АО «ЦКБА» за содействие в изготовлении образцов и корпусных элементов.

После операции литьевого прессования образцы были подвергнуты термообработке в программируемой печи SNOL 60/300 (производитель АВ «Umega»). Режим термической обработки образцов заключался в плавном нагреве до рекомендуемых температур (160 ± 10) °С со скоростью 2 °С / мин, выдержке образцов в течение 8 часов (480 мин) и последующем охлаждении вместе с печью до комнатной температуры [79]. Схема-график режима термической обработки образцов из исследуемых композиционных материалов представлена на рисунке 2.4.

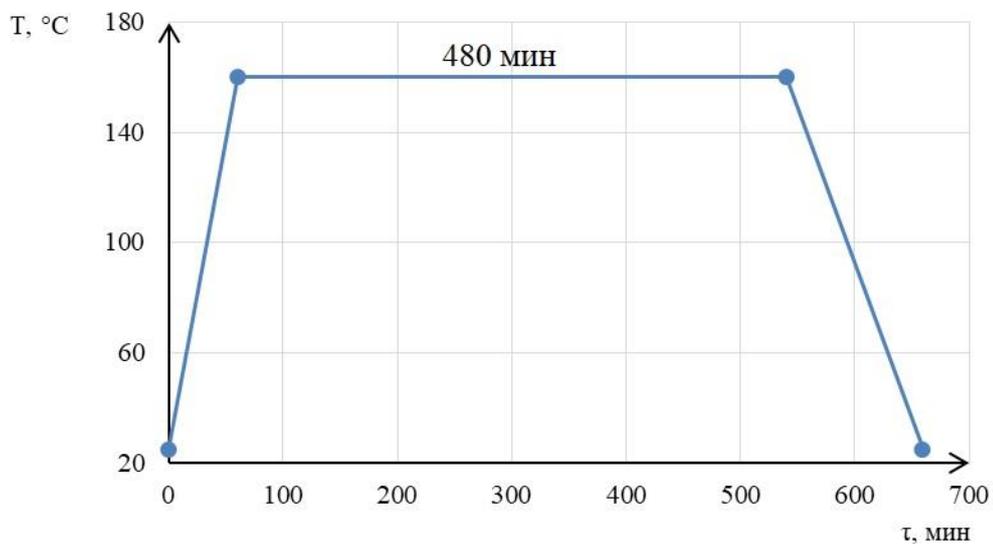


Рисунок 2.4 – Схема-график термической обработки

Композиционные диэлектрические материалы второй группы представляют собой заливочные композиции на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы. Приготовление заливочной композиции представляет собой следующую последовательность технологических операций.

1. Предварительная сушка наполнителей проводится на металлическом противне слоем от 2 до 3 см при температуре (110 ± 10) °С в течение 3 часов, затем охлаждение до комнатной температуры (25 ± 5) °С.

2. Прогревание жидкой эпоксидно-диановой смолы при температуре (120 ± 10) °С в течение 1 часа для повышения ее текучести и удаления влаги.

3. Смешивание смолы с различными соотношениями наполнителей из соединений титана в фторопластовом стакане.

4. Подогрев полученных смесей при температуре $(120 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 10-15 мин.

5. Введение соответствующего количества аминного отвердителя в охлажденные до комнатной температуры готовые смеси при равномерном перемешивании в течение 5-7 мин.

Количество отвердителя вычисляется по формуле 2.1:

$$X = \frac{\text{Э} \cdot X_1 \cdot k}{100}, \quad (2.1)$$

где X_1 – количество эпоксидной смолы, масс. ч.;

Э – содержание эпоксидных групп в смоле, % масс, указанное в сертификате на данную партию смолы;

k – коэффициент для пересчета, равный 0,65.

Пластины для определения свойств размерами $23 \times 10 \times 10$ мм были изготовлены методом заливки в форму (литье без давления). Данный метод позволяет формовать изделия из жидких композиций непосредственно в форме без приложения внешнего давления. После проведение подготовки формы - обезжиривание спирто-нефрасовой смесью и нанесения антиадгезионной смазки – производили заливку композиции непосредственно в полость формы. Композиционные составы представляли собой гомогенные массы с хорошей текучестью и жизнеспособностью. Полимеризация диэлектрических композитов осуществлялась при температуре $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 24 ч.

2.3 Методы и средства исследования свойств композиционных материалов

2.3.1 Определение диэлектрической проницаемости

Выбор наилучшего состава композиционного материала осуществляли исходя из достижения наибольшей диэлектрической проницаемости.

В работе осуществлялись теоретический расчет и экспериментальное определение диэлектрической проницаемости.

Теоретический расчет относительной диэлектрической проницаемости гетерогенных систем проводился с помощью формулы Лихтенеккера (формула 1.8), связывающей её с диэлектрическими проницаемостями компонентов [60]:

$$\lg \varepsilon = v_1 \lg \varepsilon_1 + v_2 \lg \varepsilon_2,$$

где – ε_1 , ε_2 диэлектрическая проницаемость 1-го и 2-го компонентов соответственно;

v_1 , v_2 - объемные доли 1-го и 2-го компонентов соответственно.

Данные для расчета диэлектрических проницаемостей композитов приведены в таблице 2.9.

Экспериментальное определение диэлектрической проницаемости контрольных образцов композитов проводилось в соответствии с методикой измерения АО «Центральное конструкторское бюро автоматики». Контрольные образцы должны иметь форму параллелепипедов, размеры которых равны 23×10 мм, а их высота ($h \pm 0,05$) определена в соответствии с методикой предприятия. Значения высот образцов приведены в таблице 2.10 (рисунок 2.5).

Таблица 2.9 – Данные для расчета диэлектрической проницаемости

№ п/п	Показатель	Значение
1	Диэлектрическая проницаемость УП-284С	4,4
2	Диэлектрическая проницаемость ЭД-20 _{отв}	3,9
3	Диэлектрическая проницаемость TiO ₂	100
4	Диэлектрическая проницаемость BaTiO ₃	1000
5	Плотность УП-284С, г/см ³	1,78
6	Плотность ЭД-20 _{отв} , г/см ³	1,16
7	Плотность TiO ₂ , г/см ³	4,23
8	Плотность BaTiO ₃ , г/см ³	6,02

Таблица 2.10 – Размеры контрольных образцов диэлектрических материалов

$\epsilon_{\text{ожид}}$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
h, мм	11,9	9,3	7,9	7,0	6,3	5,8	5,4	5,1	4,8
$\epsilon_{\text{ожид}}$	11	12	13	14	15	16	17	18	19
h, мм	4,6	4,4	4,2	4,1	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6

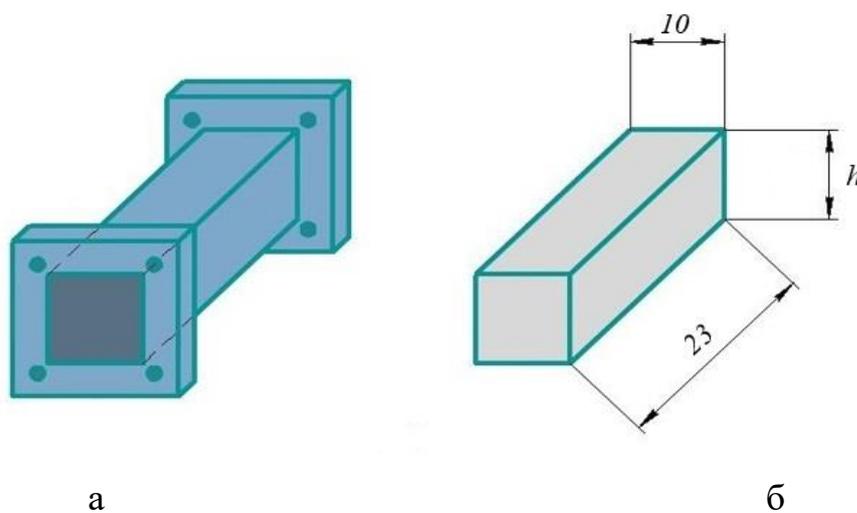


Рисунок 2.5 – Внешний вид волновода и контрольного образца:

а) волновод 23×10; б) контрольный образец для измерения

Контрольные образцы должны иметь строго параллельные противоположные грани, а сопряженные ребра должны быть строго перпендикулярными; на поверхность образцов не должно быть сколов и вмятин.

Для определения диэлектрической проницаемости в X-диапазоне СВЧ использовался измеритель модуля коэффициента передачи и отражения Р2М-18 в режиме измерения КСВН (рисунок 2.6), нагрузка согласованная, волновод 10×23 мм. Определялась частота f_0 , которая соответствует минимальному значению КСВН (приблизительно 1). Для управления Р2М-18 использовалось программное обеспечение «Graphit R2M»².



Рисунок 2.6 – Внешний вид измерителя модуля коэффициента передачи и отражения Р2М-18 ЗАО «НПФ «Микран»

Для определения диэлектрической проницаемости изготавливалось по три образца каждого состава. Схема соединения приборов приведена на рисунке 2.7.

² Автор благодарит руководство и специалистов отдела антенн и СВЧ-устройств АО «ЦКБА» за оказанную помощь в проведении измерений.

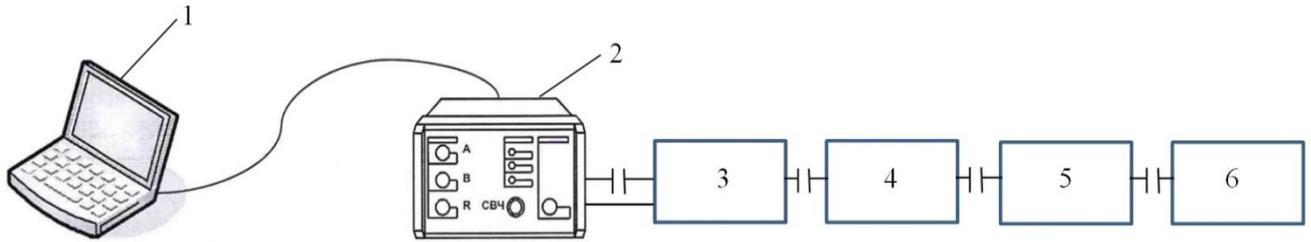


Рисунок 2.7 – Схема соединений приборов для измерения диэлектрической проницаемости контрольных образцов:

- 1) персональный компьютер; 2) измеритель модуля коэффициента передачи и отражения P2M-18; 3) датчик КСВН; 4) переход коаксиально-волноводный ПКВ1-ОЗР-23×10; 5) волновод 23×10; 6) нагрузка согласованная

Диэлектрическая проницаемость образцов рассчитана по формуле (2.2):

$$\varepsilon = \frac{42 (a^2 + h^2)}{f_0^2 h^2}, \quad (2.2)$$

где h – высота контрольного образца, мм;

f_0 – частота, соответствующая минимальному значению КСВН, ГГц;

a – длина контрольного образца равная 23 мм.

По результатам определения диэлектрической проницаемости трех образцов композита рассчитано среднее значение показателя.

2.3.2 Методы и средства структурных исследований

В работе использовались методы оптической и электронной микроскопии для структурного исследования композиционных материалов и наполнителей, а также для определения их распределения в матрице. Для этого применялось следующее оборудование: оптический микроскоп Биолам М-1 с объективом

коррекции и видеоокуляром ORBITOR-2 MP100, растровый электронный микроскоп JEOL JCM-5700 (Япония) с приставкой рентгеновского микроанализа INCAx-Act, «Oxford Instruments» (рисунок 2.8). Ускоряющее напряжение электронного пучка растрового микроскопа равно 5 кВ, что позволяет исследовать образцы без предварительной подготовки их поверхности и не ухудшает изображения.



а



б

Рисунок 2.8 – Общий вид микроскопов:
а) Биолам М-1; б) растровый JEOL JCM-5700

Размер частиц наполнителей был определен методом лазерной дифракции частиц на приборе SALD-2300 «Shimadzu» (Япония) (рисунок 2.9). Данный метод основан на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы – под большими углами³.



Рисунок 2.9 – Общий вид анализатора размера частиц SALD - 2300

Для анализа элементного состава композиционного материала, а также химического и электронного состояния атомов использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), который проводился на установке Surface Science Center (Riber) (рисунок 2.10).

Для возбуждения РФЭС спектров применялось немонахроматическое Al K α излучение ($E = 1486,6$ эВ). Диаметр рентгеновского пучка составлял ~ 3 мм. Энергетическое разрешение спектрометра при регистрации спектров остовных уровней составляло $\sim 0,2$ эВ, при регистрации обзорных спектров ~ 1 эВ. Спектры измерялись в сверхвысоком вакууме $1 \cdot 10^{-8}$ Торр.

³ Автор благодарит директора НОРЦ ОмГТУ Рогачева Е. А. за оказанную помощь в проведении исследований.

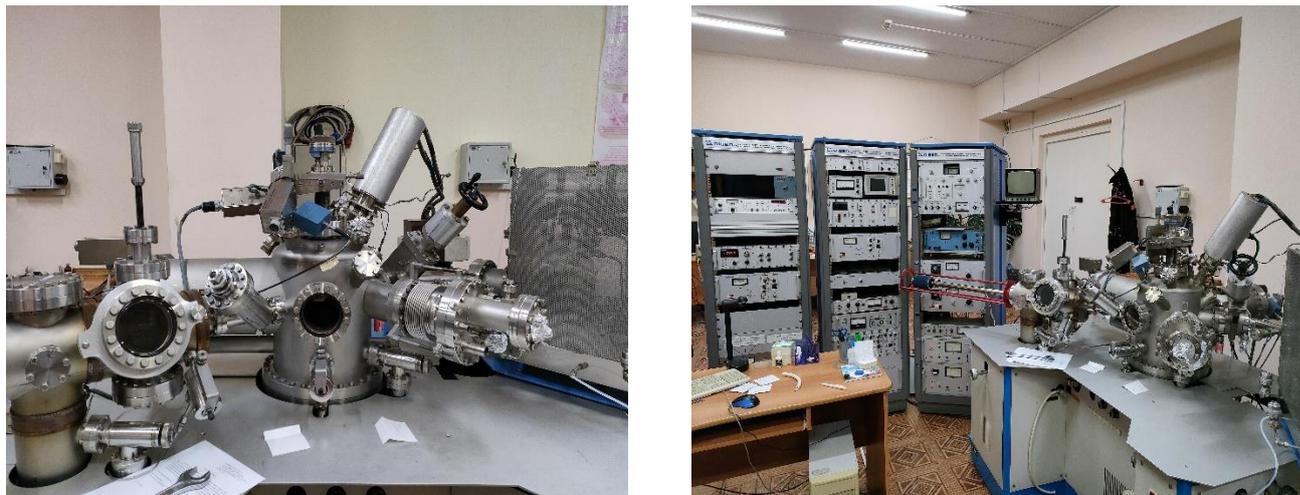


Рисунок 2.10 – Общий вид установки Surface Science Center

Для отчистки поверхности образцов от загрязнений применялось травление пучком ионов аргона со средней энергией 3 кэВ. Продолжительность ионного травления составляла 15 мин. Оценочная толщина удаленного слоя составляет около 5 нм. При декомпозиции спектров на компоненты использовали программный пакет «CASA XPS».

Рентгенофазовый анализ выполнен на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (рисунок 2.11). Съёмки осуществляли в медном $K\alpha$ – излучении с режимом работы рентгеновской трубки – напряжение и ток накала - 40 кВ и 40 мА, скорость сканирования $0,2^\circ/\text{мин}$ для обзорных съёмок, шагом перемещения детектора $0,05^\circ$ и экспозицией в точке до 15 сек. для прецизионных исследований в заданных интервалах углов брэгговской дифракции. Средняя величина фиксируемой детектором длины волны излучения = $1,5406 \text{ \AA}$. Поверхность образцов для проведения рентгенофазового анализа подвергалась механической шлифовке. Образцы были отсняты при комнатной температуре в интервале брэгговских углов дифракции = $20\dots60^\circ$. Для расчета порошковых дифрактограмм в данной работе использовалось следующее

программное обеспечение «Origin», «Match!», а также методические рекомендации [11, 48]⁴.

Исследования топографии поверхности образцов проводились на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTEGRA Prima (рисунок 2.12). Сканирование проводилось в контактном режиме с использованием зондового датчика CSG10. Обработка изображений производилась с помощью ПО Gwyddion, распространяющейся по лицензии GNU GPL. В работе использовался также метод изучения надмолекулярной структуры непосредственно на поверхности скола. Подготовку образцов композитов проводили методом низкотемпературного (при температуре жидкого азота) хрупкого излома.



Рисунок 2.11 – Общий вид рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000

⁴ Автор благодарит зав. лабораторией физики наноматериалов для химических источников тока ОНЦ СО РАН Несова С. Н. за оказанную помощь в проведении исследований, а также зав. лабораторией РФА ОмГУ им. Ф.М. Достоевского Панову Т. В. и Бадамшина А. М. за обсуждение результатов исследований.



Рисунок 2.12 – Общий вид ACM NTEGRA Prima

2.3.3 Методы и средства исследования физико-механических свойств

В работе исследовались такие физико-механические свойства как твердость, плотность, водопоглощение⁵.

Твердость образцов измерялась твердомером ТН 210 на испытательном стенде «TIME High Technology Ltd.» (рисунок 2.13). Измерения проводились в соответствии с ГОСТ 24621-2015 (ISO 868:2003) «Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору)», нагрузка – 44,1 Н [16]. Сущность метода заключается в том, что специальный индентор вдавливают в исследуемый материал под заданной нагрузкой и измеряют глубину вдавливания. Твердость при вдавливании обратно пропорциональна глубине вдавливания и зависит от модуля упругости и вязкоупругих свойств материала.

Плотность образцов определялась в соответствии с ГОСТ 15139-69 [14].

⁵ Автор благодарит специалистов сектора новых материалов и технологий АО «ЦКБА» Тищенко Н.М., Ющенко Е. А. за оказанную помощь в проведении исследований.



Рисунок 2.13 – Внешний вид испытательного стенда

Сущность метода заключалась в определении плотности вещества по отношению массы образца к его объему, определяемым непосредственно взвешиванием и обмером. Метод обеспечивает точность измерения плотности до 0,5 % при точности измерения объема 0,3 % и массы 0,2 %. Перед определением образцы кондиционировали в эксикаторе 24 ч при температуре (25 ± 5) °С и относительной влажности (50 ± 10) %. Образцы были взвешены, а затем измерены длина, высота и ширина каждого образца. Плотность вычислялась по формуле $(\text{г}/\text{см}^3)$:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{a \cdot d \cdot b}, \quad (2.3)$$

где m – масса образца, г; V – объем образца, см^3 ; a – длина образца равная 2,3 см;
 h – высота образца, см; b – ширина образца равная 1 см.

Водопоглощение образцов определялось в соответствии с ГОСТ 4650-2014 (ISO 62:2008) [18]. В данном определении устанавливалась масса воды, поглощенной образцом определенных размеров при погружении его в воду. Образцы предварительно просушивались в сушильном шкафу при температуре

(80 ± 10) °С в течение 4 часов, затем помещались в эксикатор под силикагелем и выдерживались до температуры окружающей среды. После этого образцы были взвешены на аналитических весах с точностью до 0,0001. Затем испытуемые образцы были помещены в стеклянную емкость, заполненную дистиллированной водой и выдержаны 24 часа. После образцы были извлечены из воды, высушены хлопчатобумажной салфеткой и фильтровальной бумагой и снова взвешены. Массовая доля воды, поглощенная образцом (w), была рассчитана по формуле 2.4:

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где m_1 – масса испытуемого образца перед погружением в воду, г;

m_2 - масса испытуемого образца после выдержки в воде, г.

2.3.4 Методы и средства исследования технологических свойств

В работе исследовались такие технологические свойства как усадка и жизнеспособность.

Определение усадки образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 34206-2017 [17]. Данный метод заключается в определении разности размеров холодной пресс-формы и отформованных в ней охлажденных образцов, выраженной в процентах от размеров пресс-формы. Размеры были определены по одним и тем же меткам для пресс-формы и образцов. Значение усадки при формовании (MS), %, вычислено по формуле 2.5:

$$MS = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100, \quad (2.5)$$

где L_0 – длина формообразующей полости пресс-формы (расстояние между нанесенными метками), мм;

L_1 - длина образца для испытания, мм.

За результат испытания принималось среднеарифметическое значение всех определений.

Жизнеспособность (время сохранения материалом при определенной температуре технологических свойств, позволяющих его перерабатывать) композиционных материалов второй группы определялась в соответствии ОСТ 4Г 0.054.210-83 [46]. Метод определения данного показателя заключается в измерении времени, за которое вязкость материала при перемешивании нарастает настолько, что он не может быть технологически переработан.

Статистическая обработка результатов экспериментальных исследований была проведена с применением программного продукта «STATIC-2» [7]. Значения свойств композиционных материалов были определены исходя из трех измерений.

ГЛАВА 3 ВЫБОР ПЕРСПЕКТИВНОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

3.1 Исследование свойств композиционных материалов на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы, полученных методом прессования, с наполнением диоксидом титана

Одним из важнейших факторов, влияющих на диэлектрические свойства материалов, является правильно выбранный состав композиционного материала, который учитывает количество и природу матрицы и наполнителя. Полимерная основа отвечает за эксплуатационные свойства, такие как долговечность, ремонтпригодность, формоустойчивость, грибостойкость, возможность использования в широком диапазоне рабочих температур и технологичность переработки, а наполнители определяют диэлектрическую проницаемость, твердость, водопоглощение, усадка и др. [25].

С целью определения перспективного состава композиционного материала с повышенными диэлектрическими и технологическими свойствами были изготовлены и исследованы композиты первой группы УП-Т на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-8 с различным наполнением диоксида титана – 7, 15 и 30 % масс. Составы исследуемых композитов приведены в таблице 2.4. Все приведенные свойства композитов исследовались в сравнении со свойствами применяемого в промышленности пресс-материала УП-284С [49, 79].

Поскольку время смешивания при приготовлении прессовочной композиции оказывает влияние на дисперсность получаемых частиц и их равномерное распределение в основе, были проведены экспериментальные исследования по выбору времени введения наполнителя - диоксида титана - в материал. Режимы смешивания при приготовлении композиционного диэлектрического материала типа УП-Т приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Режимы смешивания при приготовлении композиционных материалов УП-Т

Наименование режима	Время смешивания компонентов, мин	Внешний вид прессовочной композиции
Режим 1	3	Крупнодисперсный порошок светло-зеленого цвета. Визуально определяются отдельные частицы наполнителя и матрицы. Дисперсность 15-100 мкм.
Режим 2	5	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета. Однородный. Отдельные частицы наполнителя не определяются визуально. Дисперсность 15-50 мкм.
Режим 3	10	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета. Однородный. Отдельные частицы наполнителя не определяются визуально. Дисперсность 15-50 мкм.
Режим 4	15	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета. Однородный. Отдельные частицы наполнителя не определяются визуально. Дисперсность 15-50 мкм.

Из данных таблицы 3.1 видно, что достаточным временем смешивания компонентов в лабораторной мельнице является режим 2 - со временем перемешивания равным 5 мин, поскольку это минимальное время, за которое материал становится гомогенной композицией. Таким образом, режим 2 являлся наилучшим режимом приготовления материала, наполненного диоксидом титана.

Далее на установленном режиме приготовления были изготовлены композиции УП-Т с различным содержанием диоксида титана: УП-7Т, УП-15Т, УП-30Т. Введение большего количества диоксида титана оказалось нетехнологично вследствие неравномерной пропитки композита. Фотографии

составов композиции, полученные на оптическом микроскопе Биолам М-1 с объективом коррекции и видеоокулярном приведены на рисунке 3.1.

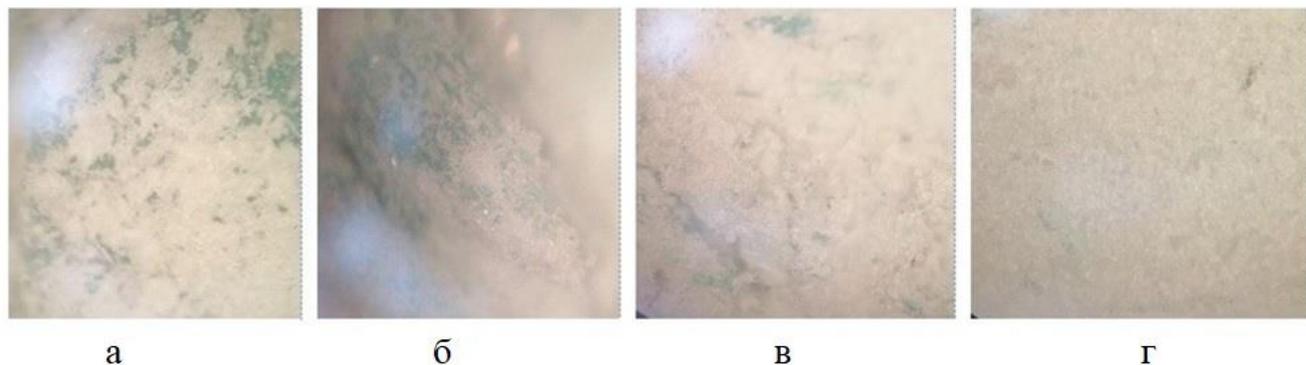


Рисунок 3.1 – Микрофотографии порошков исследуемых составов:
а) УП; б) УП-7Т; в) УП-15Т; г) УП-30Т (увеличение $\times 45$)

По указанным в таблице 2.8 режимам были изготовлены пластины размером $23 \times 10 \times 10$ мм из композиций типа УП-Т для исследования свойств. Для определения диэлектрических свойств были изготовлены образцы размерами 23×10 мм с рассчитанными значениями высот для данного диапазона диэлектрической проницаемости равными 6; 6,5; 7; 7,5 мм для материалов УП-30Т, УП-15Т, УП-7Т, УП соответственно (рисунок 3.2, таблица 2.10).

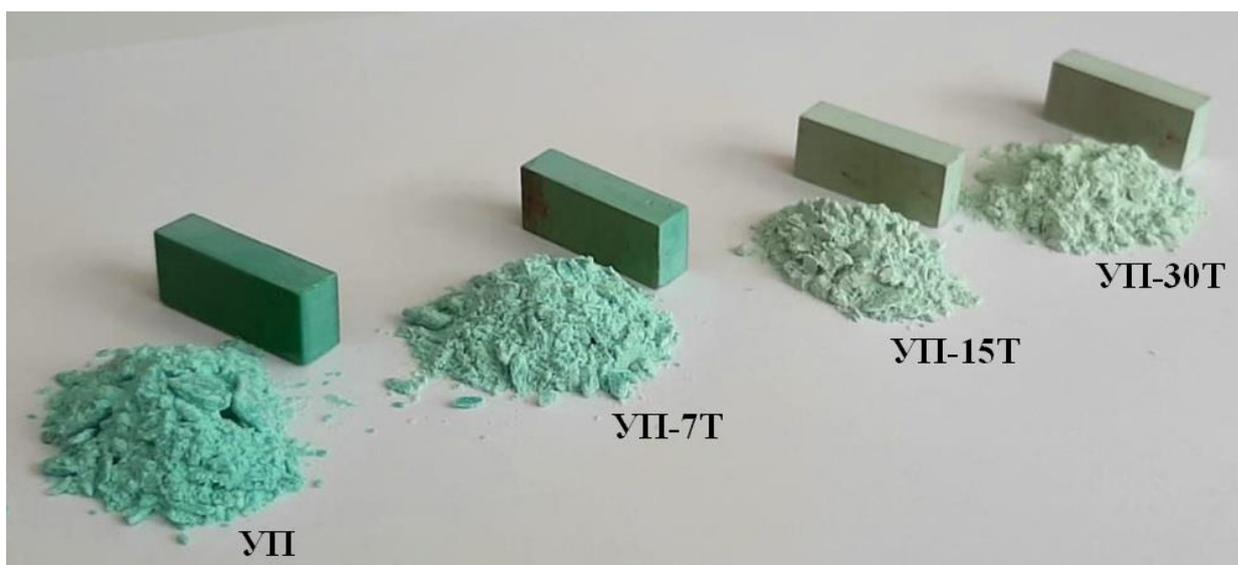


Рисунок 3.2 – Композиции порошков исследуемых составов УП-Т и пластины, полученные из данных материалов

Полученные значения диэлектрической проницаемости образцов исследованных композитов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Диэлектрические проницаемости композитов УП-Т

Показатели	Композиционный материал			
	УП	УП-7Т	УП-15Т	УП-30Т
Диэлектрическая проницаемость расчетная, ϵ	4,4	4,9	5,5	6,5
Диэлектрическая проницаемость, измеренная в X-диапазоне СВЧ, ϵ	4,4	4,9	5,4	6,4

Из данных таблицы 3.2 видно, что введение даже небольшого количества диоксида титана существенно повышает диэлектрическую проницаемость композита. Диэлектрическая проницаемость композиционных материалов при начальном значении 4,4 возрастает до максимального значения 6,4 – при наполнении 30 % масс. TiO_2 . Зависимость диэлектрической проницаемости образцов композитов от содержания наполнителя согласуются с рассчитанными по формуле Лихтенеккера (формула 1.8) как показано на рисунке 3.3.

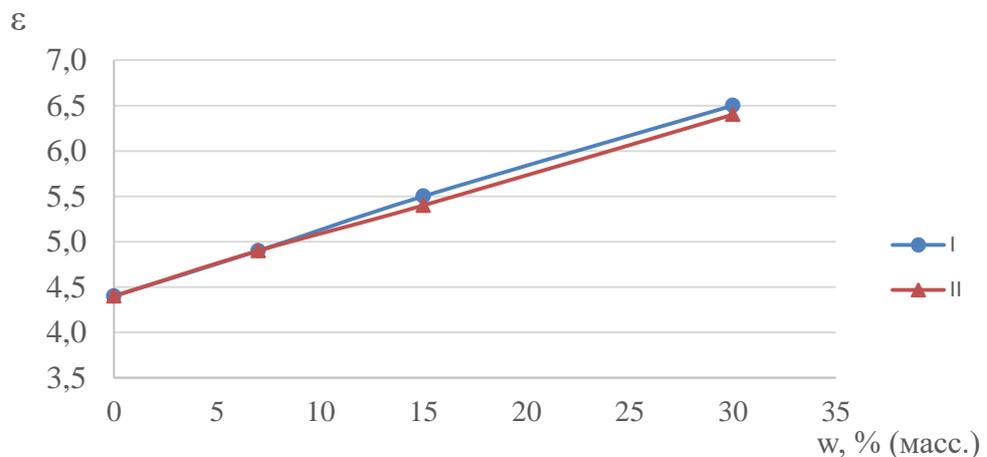


Рисунок 3.3 – Зависимость диэлектрической проницаемости образцов композитов УП-Т от содержания наполнителя: I – расчетная; II – измеренная

Разница между расчетными и экспериментальными значениями проницаемости не более 2 %, что свидетельствует о возможности использования формулы Лихтенеккера для прогнозирования диэлектрических свойств материалов типа УП-Т в X-диапазоне СВЧ с доверительной вероятностью 0,98.

После определения диэлектрических характеристик были исследованы следующие физико-механические свойства образцов материала УП-Т: твердость по Шору, усадка, водопоглощение, плотность. Результаты исследований приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Физико-механические свойства композиционных материалов УП-Т

Показатели	Композиционный материал			
	УП	УП-7Т	УП-15Т	УП-30Т
Внешний вид и цвет	Крупнодисперсный порошок зеленого цвета	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета	Среднедисперсный порошок светло-зеленого оттенка	
Твердость по Шору Н, HD	80	81	83	85
Усадка MS, %	0,5	0,4	0,3	0,2
Водопоглощение w, %	0,09	0,09	0,08	0,08
Плотность ρ , г/см ³	1,78	1,83	1,91	1,95

Исходя из данных таблицы 3.3 следует, что с введением диоксида титана в композиционный материал показатель твердости повышается от значения 80 до значения 85 HD, достигая максимума при наполнении 30 %. Таким образом, показано, что полученные композиты типа УП-Т обладают более высокими прочностными характеристиками по сравнению с применяемым в промышленности пресс-материалом УП. Так как на промышленных предприятиях часто выдвигаются повышенные требования именно по показателю твердости материалов, и он регламентируется в определенном диапазоне значений, то

интерес вызывало и нахождение прогнозной зависимости значения данного показателя от наполнения диоксидом титана.

Для анализа полученных данных и выявления закономерностей была применена статистическая обработка результатов с применением программного продукта «STATIC-2». Результаты каждой партии образцов композиционных материалов подвергались статистической обработке (проверка нормальности распределения, отбраковка грубых промахов). Выявление грубых промахов проводилось с помощью Q-теста, с надежностью $P=0,95$ промахи не выявлены.

Предположим, что исследуемая двумерная совокупность значений данных – фактора X (содержание диоксида титана) и параметра Y (значение твердости, HD) имеет корреляционную зависимость. В программе «STATIC-2» исследуемая совокупность значений была проверена на логарифмическую, экспоненциальную, тангенциальную, а также линейную зависимость. Обнаружилось, что исследуемая совокупность значений имеет линейную корреляцию.

Расчет проводился в программе «STATIC-2» и проходил в два этапа:

1) расчет линейной регрессии проводился методом наименьших квадратов (МНК - метод), который заключается в нахождении коэффициентов линейной зависимости, при которых функция двух переменных a и b принимает наименьшее значение:

$$F(a, b) = \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \quad (3.1)$$

То есть, при данных a и b сумма квадратов отклонений экспериментальных данных от найденной прямой будет наименьшей. Для исследованной совокупности значений найдены указанные переменные: $a = 0,17$, $b = 80,03$;

2) коэффициент линейной корреляции (r) рассчитывался по следующей формуле:

$$r = \frac{n(\sum X_i Y_i) - (\sum X_i)(\sum Y_i)}{\sqrt{[n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2] \cdot [n \sum Y_i^2 - (\sum Y_i)^2]}} \quad (3.2)$$

Чем выше данный коэффициент по модулю, тем ближе точки к функциональной зависимости. Коэффициент линейной корреляции составил 0,97, что явилось подтверждением сильной положительной линейной корреляции показателя твердости и содержания наполнителя – диоксида титана.

Таким образом, расчет показал, что исследуемая совокупность значений данных имеет линейную корреляцию с доверительной вероятностью 0,95.

По результатам данного исследования и расчетов, получено уравнение регрессии твердости композита УП-Т:

$$Y = 80,03 + 0,17X.$$

Говоря о технологической усадке, следует отметить, что данный показатель является важным параметром для получения деталей именно из полимерных материалов, так как при относительно большом значении усадки трудно получить детали с определенными установленными допусками. Данный параметр может изменяться в широких пределах и зависит от наполненности материала. Так прессовочные материалы имеют усадку порядка 0,5 - 3 %, а ормомеры (композиты, в состав которых входят керамические частицы) - 1,7 – 2 % [62]. В данном исследовании полимеризационная усадка определялась по разности между размерами отформованной детали и полости формы для ее прессования. Как видно из таблицы 3.3, усадка уменьшается от 0,5 до 0,2 % для материала УП-30Т, что дает возможность обеспечения стабильности габаритных размеров даже конструктивно сложных деталей.

Общеизвестно, что полимерные материалы имеют достаточно большое число пор и поэтому они способны поглощать влагу даже из воздуха, в результате чего ухудшаются их диэлектрические свойства. Поэтому было оценено влияние

влаги на исследуемые композиционные материалы. Из данных таблицы 3.3 установлено, что показатели водопоглощения (адсорбции воды) имеют достаточно низкие значения и с увеличением количества диоксида титана уменьшаются от 0,09 до 0,08 %. Следовательно, все составы композита УП-Т можно считать гидрофобными материалами, что позволяет их использовать при более жестких условиях эксплуатации.

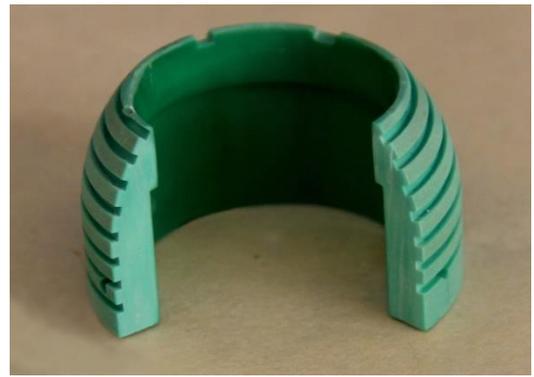
Как видно из данных таблицы 3.3, плотность образцов композитов УП-Т возрастает от значения 1,78 до 1,95 г/см³ - для максимального наполнения в 30 % масс.

Сопоставив комплекс исследованных свойств композитов УП-Т, можно сделать вывод, что для получения композиционного диэлектрического материала на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-8 с высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами, наиболее подходит состав УП-30Т. Данный материал, наполненный диоксидом титана, имеет повышенные значения диэлектрической проницаемости - 6,4 и показателя твердости - 85 НД. При этом, полимеризационная усадка составляет 0,2 %, а показатель водопоглощения равен 0,08 %.

Далее для проверки технологичности изготовления конкретных изделий из данной композиции УП-30Т были изготовлены корпусные элементы методом литьевого прессования согласно технологических режимов, указанных в таблице 2.8. Композиция состава УП-30Т представляла собой гомогенную массу (рисунки 3.1 г, 3.2), а связующее, на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-8, обеспечивало равномерную пропитку. Текучесть композита обеспечила равномерное заполнение пресс-формы при литьевом прессовании корпуса спиральной антенны. Усадка образца составляла 0,2 %, что обеспечило получение деталей со стабильными габаритными размерами. Полученные корпусные элементы из композиционного материала не имели трещин, недопрессовок, расслоений (рисунок 3.4). Изготовленные изделия полностью соответствовали техническим требованиям стандартов отрасли.



а



б

Рисунок 3.4 – Корпусной элемент, изготовленный из композиции УП-30Т:

а) общий вид; б) разрез

3.2 Исследование свойств композиционных материалов на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы, полученных методом прессования, с наполнением титанатом бария

Для исследования свойств высокоплавкого эпоксидного материала первой группы с наполнением титанатом бария, в первую очередь, был определен наилучший режим смешивания композиционного диэлектрического материала. Для этого были изготовлены прессовочные композиции согласно четырех режимов, приведенных в таблице 3.4.

Установлено, что для материалов типа УП-БТ достаточным временем смешения также является режим 2 – с перемешиванием исходных компонентов в течение 5 мин.

Далее были изготовлены композиции с разным содержанием титаната бария, составы которых представлены в таблице 2.4. Стоит отметить, что при одинаковом исходном размере частиц наполнителей – диоксида титана и титаната бария – удалось получить композит, наполненный титанатом бария 35 % по массе, когда максимальное наполнение диоксидом титана составило только 30 % масс.

Таблица 3.4 – Режимы смешивания при приготовлении композиционных материалов УП-БТ

Наименование режима	Время смешивания компонентов, мин	Внешний вид прессовочной композиции
Режим 1	3	Крупнодисперсный порошок светло-зеленого цвета. Визуально определяются отдельные частицы наполнителя и матрицы. Дисперсность 15-100 мкм.
Режим 2	5	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета с кремовым оттенком. Однородный. Отдельные частицы наполнителя не определяются визуально. Дисперсность 15-50 мкм.
Режим 3	10	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета с кремовым оттенком. Однородный. Отдельные частицы наполнителя не определяются визуально. Дисперсность 15-50 мкм.
Режим 4	15	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета с кремовым оттенком. Однородный. Отдельные частицы наполнителя не определяются визуально. Дисперсность 15-50 мкм.

Таким образом, были изготовлены четыре исследуемых состава материала типа УП-БТ: УП-7БТ, УП-15БТ, УП-30БТ, УП-35БТ, свойства которых также сравнивались со свойствами эталонного УП-284С.

Далее были определены технологические режимы изготовления деталей из материалов типа УП-БТ. Установленные параметры литьевого прессования представлены в таблице 2.8. В связи с тем, что текучесть композиции УП-БТ оказалась более низкой, прессование деталей из данных материалов проходило при более высоких температурах, чем при прессовании из УП-Т. Вследствие этого и выдержка деталей под давлением была увеличена до 25 мин – при прессовании пластин, и до 20 мин - при прессовании корпусного элемента.

Образцы, изготовленные из композиций УП-БТ размером $23 \times 10 \times 10$ мм, были исследованы для определения диэлектрических и физико-механических свойств. Для определения диэлектрических свойств были изготовлены образцы размерами 23×10 мм с рассчитанными значениями высот для данного диапазона диэлектрической проницаемости равными 5,4; 5,5; 6; 7; 7,5 мм для материалов УП-35БТ, УП-30БТ, УП-15БТ, УП-7БТ, УП соответственно (рисунок 3.5, таблица 2.10).

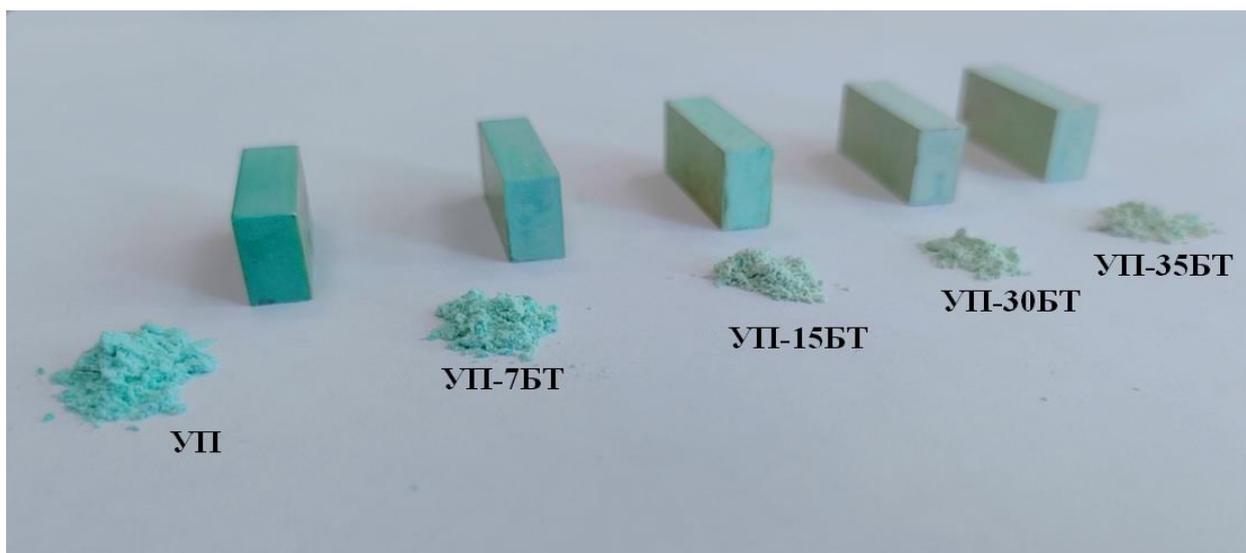


Рисунок 3.5 – Композиции порошков исследуемых составов УП-БТ и пластины, полученные из данных материалов

Диэлектрические проницаемости композиций УП-БТ представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Диэлектрические проницаемости композитов УП-БТ

Показатели	Композиционный материал				
	УП	УП-7БТ	УП-15БТ	УП-30БТ	УП-35БТ
Диэлектрическая проницаемость расчетная, ϵ	4,4	5,5	6,8	8,0	8,2
Диэлектрическая проницаемость, измеренная в X-диапазоне СВЧ, ϵ	4,4	5,1	6,5	7,6	7,9

Согласно расчетам введение титаната бария приводит к существенному повышению диэлектрической проницаемости композиционного материала с 4,4 до 8,2 – для образца УП-35БТ. В тоже время, измеренные значения диэлектрической проницаемости несколько меньше расчетных. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов композитов от содержания наполнителя приведена на рисунке 3.6.

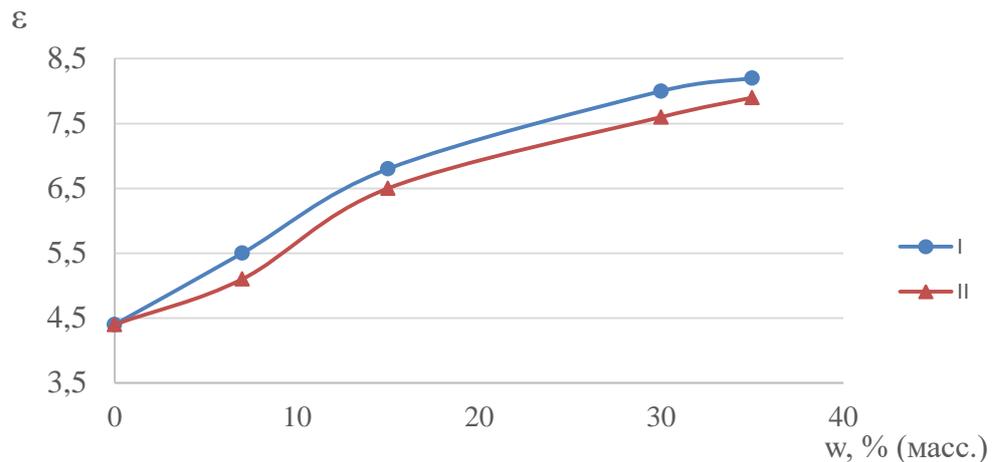


Рисунок 3.6 – Зависимость диэлектрической проницаемости образцов композитов УП-БТ от содержания наполнителя:

I – расчетная; II – измеренная

Разница между расчетными и экспериментальными значениями проницаемости не более 7 %, что свидетельствует о возможности использования формулы Лихтенеккера для прогнозирования диэлектрических свойств материалов типа УП-БТ в X-диапазоне СВЧ с доверительной вероятностью 0,93.

Исследованные физико-механические свойства таких композитов представлены в таблице 3.6.

Исходя из данных таблицы 3.6 следует, что показатель твердости по Шору повышается с повышением содержания титаната бария в композите и достигает максимального значения 88 HD для материала УП-35БТ.

Таблица 3.6 – Физико-механические свойства композиционных материалов типа УП-БТ

Показатели	Композиционный материал				
	УП	УП-7БТ	УП-15БТ	УП-30БТ	УП-35БТ
Внешний вид и цвет	Крупнодисперсный порошок зеленого цвета	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета с кремовым оттенком		
Твердость по Шору Н, HD	80	82	84	87	88
Усадка MS, %	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1
Водопоглощение w, %	0,09	0,09	0,08	0,07	0,07
Плотность ρ , г/см ³	1,78	1,84	1,93	1,99	2,13

Для выявления закономерностей также был применен программный продукт «STATIC-2». Расчет проводился в 2 этапа, описанных в пункте 3.1 данной работы. По результатам данного исследования и расчетов получено уравнение регрессии для определения показателя твердости данных композитов УП-БТ, по известному значению содержания титаната бария:

$$Y = 80,29 + 0,22X.$$

При этом коэффициент линейной корреляции составил 0,98 с доверительной вероятностью 0,95.

Анализируя показатель технологической усадки, которая уменьшается до значения 0,1 % для УП-35БТ, можно сделать вывод о том, что данные композиты хороши в переработке, так как обеспечивают нужный допуск при изготовлении деталей.

Из данных таблицы 3.6 следует, что показатель водопоглощения уменьшается до значения 0,07 % при наполнении титаната бария. Данный факт показывает, что все составы композита УП-БТ гидрофобны, что расширяет их зону эксплуатации и позволяет их использовать в более жестких климатических условиях.

Плотность образцов композитов УП-БТ возрастает от значения 1,78 до 2,13 г/см³ - для максимального наполнения в 35 % масс (таблица 3.6).

Проанализировав исследованные свойства композитов УП-БТ, можно сделать вывод, что для получения композиционного диэлектрического материала на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-8 с высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами, наиболее подходит состав УП-35БТ. Данный материал, наполненный титанатом бария, имеет высокие значения диэлектрической проницаемости - 7,9 и показателя твердости - 88 НД. При этом, полимеризационная усадка составляет 0,1 %, а показатель водопоглощения равен 0,07 %.

Далее для проверки технологичности изготовления конкретных изделий из композиции УП-35БТ были изготовлены корпусные элементы методом литьевого прессования согласно технологических режимов, указанных в таблице 2.8. Данный материал оказался достаточно технологичен в переработке, изготовленный из него корпусной элемент представлен на рисунке 3.7 [8, 9].



а



б

Рисунок 3.7 – Корпусной элемент, изготовленный из композиции УП-35БТ:

а) общий вид; б) разрез

Изготовленные корпусные элементы из композиционного материала УТ-35БТ не имели трещин, недопрессовок, расслоений и полностью соответствовали техническим требованиям стандартов отрасли.

3.3 Исследование свойств композиционных материалов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы с исследуемыми наполнителями, полученных методом заливки

В параграфах 3.1 и 3.2 показано влияние соединений титана на свойства композиционных диэлектрических материалов, полученных методом литьевого прессования. Установлено, что показатель диэлектрической проницаемости можно максимально повысить введением наполнителей в пресс-материал: диоксида титана до значения 6,4, а титаната бария - до 7,9 соответственно. Однако технические требования для полимерных материалов ужесточаются и для ряда изделий требуются материалы с высокими, более 10, значениями диэлектрической проницаемости. Предыдущие исследования показали, что введение соединений титана в материал на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы значительно повышает проницаемость, поэтому еще большее повышение данного показателя возможно за счет введения большего количества наполнителя. Однако, как установлено выше, высокоплавкий эпоксидный материал не может обеспечить введение большего, чем 35 % масс., количества соединений титана.

Поэтому при создании полимерных композиций с заданными свойствами, помимо изучения влияния свойств наполнителя, важно уделить внимание и зависимости свойств композита от природы полимерной матрицы [60]. Как описано выше (параграф 1.4), матрицы на основе эпоксидных смол занимают одно из ведущих мест в производстве изделий радиоэлектронной промышленности. Они имеют хорошие механические и диэлектрические свойства при нормальных условиях и также сохраняют их стабильными в широком интервале температур.

Исследования композитов на основе высокоплавкой смолы ЭД-8 были проведены и описаны ранее (параграфы 3.1, 3.2). Поэтому интерес представляет применение низкоплавкой (жидкой) смолы - ЭД-20.

Применение данной смолы определяет и технологию изготовления композитов. Так, применяя эпоксидный пресс-материал на основе смолы ЭД-8, была использована технология литьевого прессования, потому как данная смола относится к высокоплавким смолам третьей группы. Применение низкоплавкой смолы марки ЭД-20 предполагает менее энергозатратный метод заливки в форму.

Данная технология позволяет изготовить высоконаполненные композиты, так как смола ЭД-20 жидкая, и ее вязкость составляет 20 Па·с при (25 ± 5) °С. Эксперименты по введению наполнителей в композиции и его заливки показали, что для диоксида титана наполнение 60 % масс. является максимальным, а для титаната бария максимальная концентрация составляет 70 % масс.

Поэтому с целью выявления подходящего состава композиционного материала с более высокими диэлектрическими, физико-механическими и технологическими свойствами были изготовлены и исследованы композиты второй группы – типа ЭД-Т с наполнением диоксида титана от 20 до 60 % масс. и типа ЭД-БТ с наполнением титаната бария от 20 до 70 % масс. Составы исследуемых материалов приведены в таблице 2.7. Технология получения самих композиций описана в пункте 2.2.

Таким образом, было получено 7 составов на основе жидкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с наполнением диоксида титана и 8 составов - с наполнением титаната бария.

Образцы для исследования свойств данных композитов изготавливались методом заливки в форму. Составы представляли собой гомогенные массы с хорошей текучестью и жизнеспособностью. Данная технология позволяет получать достаточное распределение частиц наполнителя для получения композитов со стабильными свойствами. На рисунке 3.8 б представлено SEM изображение композиционного материала ЭД-70БТ с максимальным содержанием титаната бария - 70 % масс. Светлые частицы – это частицы

титаната бария, а темные участки – это эпоксидная смола. SEM показывает равномерное распределение частиц БТ в эпоксидной смоле. Для наглядности рядом размещено SEM изображение порошка наполнителя (рисунок 3.8 а).

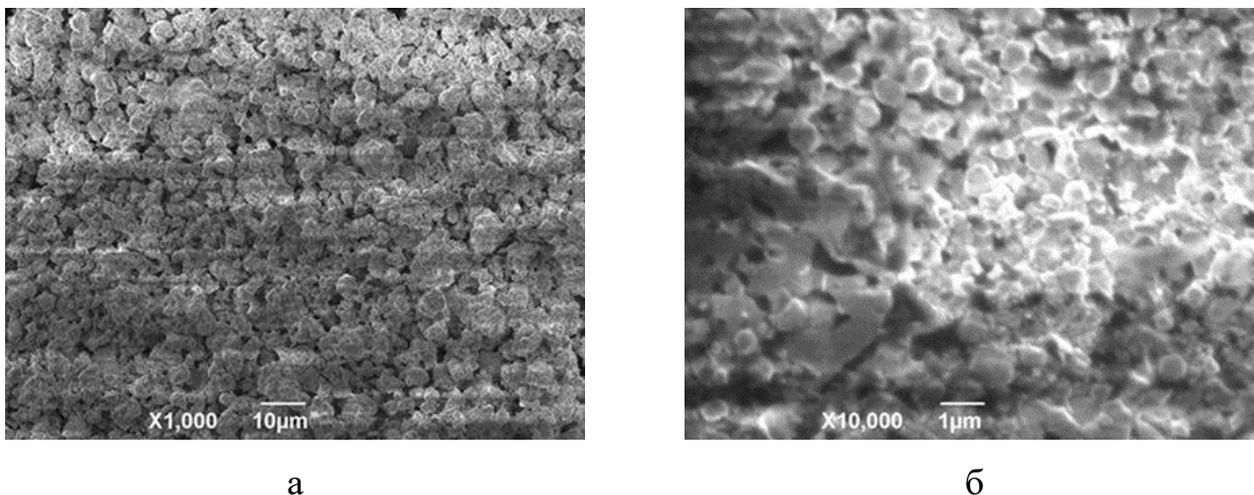


Рисунок 3.8 - SEM морфология:

а) порошка BaTiO_3 , б) композиционного материала ЭД-70БТ

Далее исследовались свойства образцов композитов второй группы размером $23 \times 10 \times 10$ мм. Для определения диэлектрической проницаемости были изготовлены образцы размерами 23×10 мм с рассчитанными значениями высот для данного диапазона диэлектрической проницаемости равными 5,7; 5,8; 6; 6,4; 6,8; 7; 7,2 мм для материалов ЭД-60Т, ЭД-50Т, ЭД-40Т, ЭД-35Т, ЭД-30Т, ЭД-25Т, ЭД-20Т соответственно. Также были изготовлены образцы размерами 23×10 мм с рассчитанными значениями высот для данного диапазона диэлектрической проницаемости равными 4,5; 4,8; 5; 5,7; 6; 6,4; 6,8; 7 мм для материалов ЭД-70БТ, ЭД-60БТ, ЭД-50БТ, ЭД-40БТ, ЭД-35БТ, ЭД-30БТ, ЭД-25БТ, ЭД-20БТ соответственно (рисунок 3.9, таблица 2.10). Диэлектрические проницаемости представлены в таблице 3.7.

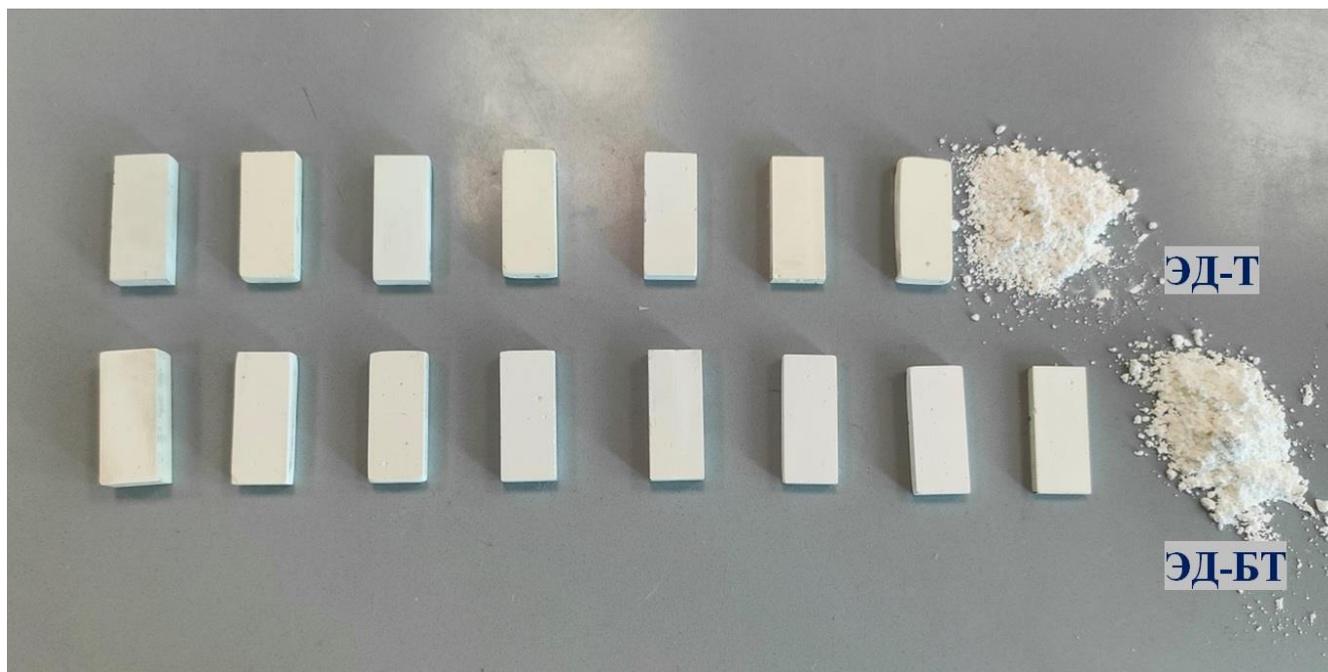


Рисунок 3.9 – Образцы, полученные из материалов типа ЭД-Т и ЭД-БТ и порошки диоксида титана и титаната бария (верхний ряд – 7 образцов исследуемых составов типа ЭД-Т и порошок диоксида титана; нижний ряд – 8 образцов исследуемых составов типа ЭД-БТ и порошок титаната бария)

Данные для расчета приведены в таблице 2.9.

Исходя из данных таблицы 3.7 видно, что диэлектрическая проницаемость композитов возрастает с повышением концентрации, как и диоксида титана, так и титаната бария. Расчетная диэлектрическая проницаемость композитов ЭД-Т увеличивается от 4,8 до 8,8, а измеренная от 4,7 до 7,2 при повышении концентрации наполнителя от 20 до 60 % масс. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов композитов ЭД-Т от содержания наполнителя приведена на рисунке 3.10.

Таблица 3.7 – Диэлектрические проницаемости композиционных материалов ЭД-Т и ЭД-БТ

№ п/п	Композиционный материал	Диэлектрическая проницаемость расчетная, ϵ	Диэлектрическая проницаемость измеренная, ϵ
<i>Наполнитель TiO_2</i>			
1	ЭД-20Т	4,8	4,7
2	ЭД-25Т	5,1	5,2
3	ЭД-30Т	5,6	5,6
4	ЭД-35Т	5,9	5,9
5	ЭД-40Т	6,6	6,3
6	ЭД-50Т	8,0	6,9
7	ЭД-60Т	8,8	7,2
<i>Наполнитель $BaTiO_3$</i>			
1	ЭД-20БТ	5,0	5,2
2	ЭД-25БТ	5,4	5,4
3	ЭД-30БТ	6,0	6,0
4	ЭД-35БТ	6,5	6,4
5	ЭД-40БТ	7,8	7,2
6	ЭД-50БТ	9,5	9,2
7	ЭД-60БТ	11,0	10,2
8	ЭД-70БТ	14,6	11,3

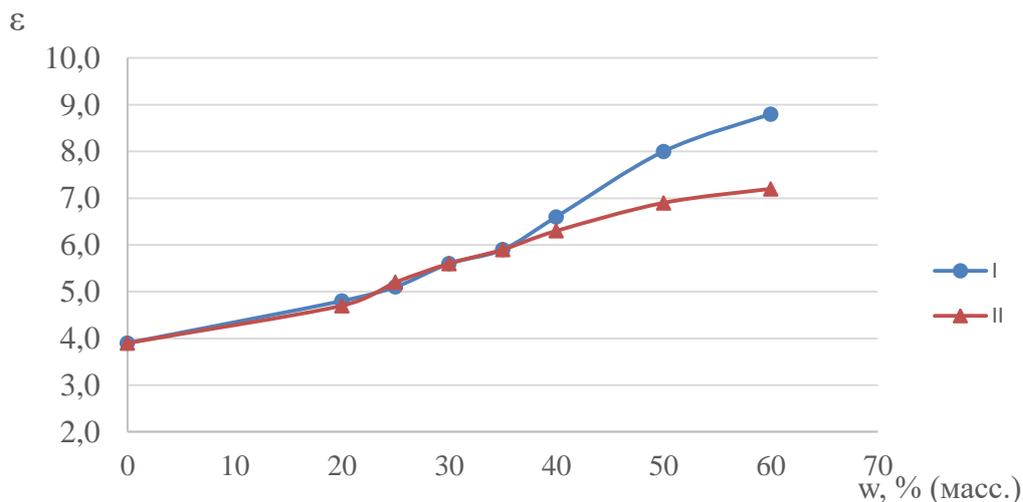


Рисунок 3.10 – Зависимость диэлектрической проницаемости образцов композитов ЭД-Т от содержания наполнителя:

I – расчетная; II – измеренная

Как видно, измеренные значения проницаемости согласуются с рассчитанными по правилу логарифмического смешения Лихтенеккера. В то же время следует отметить, что при высоких концентрациях наполнителя (более 50 % масс) измеренные значения диэлектрической проницаемости меньше теоретически рассчитанных. Это и наблюдается в составах 6 и 7 ЭД - Т. Видно, что с повышением концентрации наполнителя с 50 до 60 % масс. измеренная диэлектрическая проницаемость состава ниже расчетной примерно на 20 %.

Анализируя данные таблицы 3.7, видно, что диэлектрическая проницаемость композитов ЭД-БТ также возрастает с ростом концентрации наполнителя и достигает значения равное 11,3 при максимальном наполнении титанатом бария в ЭД-70БТ. Зависимость диэлектрической проницаемости от состава композита представлена на рисунке 3.11.

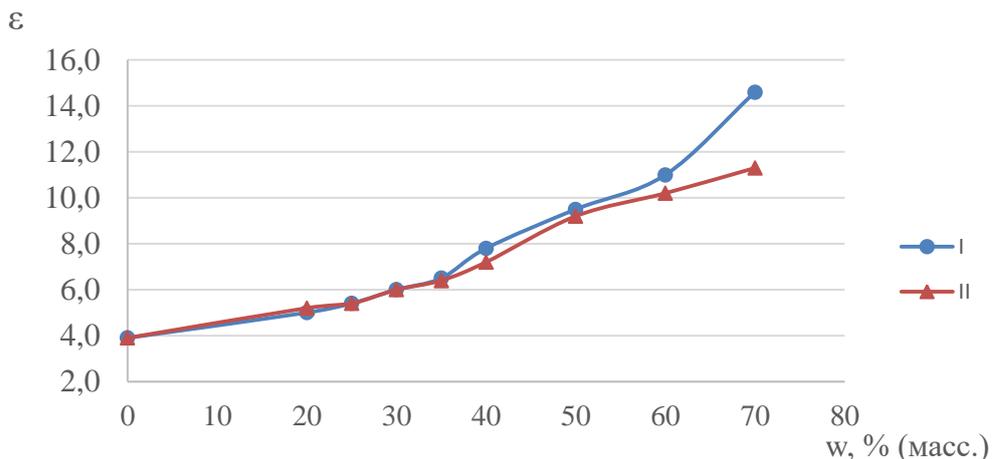


Рисунок 3.11 – Зависимость диэлектрической проницаемости образцов композитов ЭД-БТ от содержания наполнителя:

I – расчетная; II – измеренная

В случае наполнения титанатом бария в составах 7 и 8 ЭД-БТ экспериментальные данные также меньше расчетных.

После исследования диэлектрической проницаемости были определены и физико-механические свойства композитов, такие как твердость, плотность, водопоглощение. Полученные результаты представлены в таблице 3.8.

Анализ результатов таблицы 3.8 показывает, что увеличение концентрации наполнителей напрямую влияет на физико-механические свойства композиционных диэлектрических материалов. Твердость по Шору с добавлением диоксида титана возрастает в образцах типа ЭД-Т до 87,9 HD, что на 9,9 % выше, чем твердость эталона (УП), в то время как при наполнении титанатом бария данный показатель возрастает до 91,3 HD (выше на 14,1 % твердости эталона). Данный факт является несомненным преимуществом при использовании данных материалов как конструкционных.

Таблица 3.8 – Физико – механические свойства композиционных материалов ЭД-Т и ЭД-БТ

№ п/п	Композиционный материал	Твердость по Шору Н, НD	Водопоглощение w, %	Плотность ρ , г/ см ³
<i>Наполнитель TiO₂</i>				
1	ЭД-20Т	83,0	0,08	1,22
2	ЭД-25Т	83,4	0,08	1,26
3	ЭД-30Т	84,1	0,08	1,32
4	ЭД-35Т	85,0	0,07	1,38
5	ЭД-40Т	86,0	0,07	1,48
6	ЭД-50Т	87,1	0,06	1,53
7	ЭД-60Т	87,9	0,05	1,74
<i>Наполнитель BaTiO₃</i>				
1	ЭД-20БТ	84,2	0,08	1,44
2	ЭД-25БТ	85,8	0,08	1,49
3	ЭД-30БТ	86,5	0,07	1,55
4	ЭД-35БТ	88,0	0,05	1,64
5	ЭД-40БТ	88,3	0,04	1,74
6	ЭД-50БТ	89,4	0,04	1,82
7	ЭД-60БТ	90,0	0,03	2,05
8	ЭД-70БТ	91,3	0,03	2,13

Кроме того, были определены корреляционные зависимости для данных типов материалов по методике, описанной в параграфе 3.1. Уравнение зависимости твердости от наполнения диоксидом титана для материалов типа ЭД-Т:

$$Y = 80,35 + 0,13X \text{ (коэффициент линейной корреляции } r = 0,96\text{).}$$

Уравнение зависимости твердости от наполнения титанатом бария для материалов типа ЭД-БТ:

$$Y = 82,58 + 0,13X \text{ (коэффициент линейной корреляции } r = 0,97\text{)}.$$

Данные уравнения регрессии имеют высокую положительную корреляцию, что подтверждает сильную зависимость показателя твердости от концентрации наполнителя для материалов ЭД-Т и ЭД-БТ и позволяет прогнозировать показатель твердости композиций.

В то же время увеличение концентрации наполнителей приводит к снижению водопоглощения композитов. Для материалов ЭД-Т водопоглощение снижается до 0,05 % (на 44,4 % ниже водопоглощения эталона) при наполнении диоксидом титана 60 % и до значения 0,03 % (на 66,6 % ниже водопоглощения эталона) при максимальном наполнении титаната бария. Так как для диэлектрических материалов попадание влаги нежелательно в связи с возможной нестабильностью показателя диэлектрической проницаемости, то материал с максимальным наполнением титаната бария является наиболее эффективным для создания диэлектрических композиций.

На следующем этапе работы была определена плотность образцов, результаты приведены в таблице 3.8. Данный показатель возрастает при увеличении концентрации наполнителей, что является ожидаемым фактом, так как плотность наполнителей составляет 4,23 г/см³ и 6,02 г/см³ для диоксида титана и титаната бария соответственно. Однако стоит отметить, что плотность эталона УП составляет 1,78 г/см³, что выше, чем плотность УП-60Т. При наполнении титанатом бария плотность высоконаполненных материалов, таких как ЭД-50БТ, ЭД-60БТ, ЭД-70 БТ, выше, чем плотность эталона.

Следующей важной группой свойств являются технологические, полученные значения которых приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Технологические свойства композиционных материалов
ЭД-Т и ЭД-БТ

№ п/п	Композиционный материал	Усадка MS, %	Жизнеспособность Т, мин
<i>Наполнитель TiO₂</i>			
1	ЭД-20Т	0,3	60
2	ЭД-25Т	0,3	60
3	ЭД-30Т	0,3	60
4	ЭД-35Т	0,3	50
5	ЭД-40Т	0,3	50
6	ЭД-50Т	0,3	40
7	ЭД-60Т	0,3	30
<i>Наполнитель BaTiO₃</i>			
1	ЭД-20БТ	0,3	60
2	ЭД-25БТ	0,3	60
3	ЭД-30БТ	0,2	50
4	ЭД-35БТ	0,2	50
5	ЭД-40БТ	0,2	40
6	ЭД-50БТ	0,2	40
7	ЭД-60БТ	0,2	30
8	ЭД-70БТ	0,2	30

Из данных таблицы 3.9 видно, что технологическая усадка материалов типа ЭД-Т стабильна, независима от концентрации наполнителя и мала, на 50 % ниже, чем усадка эталонного материала.

Усадка материалов типа ЭД-БТ незначительно зависит от концентрации наполнителя, для материалов с наполнением титаната бария 30 % масс и более, равна 0,2 %, что ниже на 60 % показателя эталона. Это несомненное преимущество материалов для изготовления конструкционных материалов.

Как видно из данных таблицы 3.9, жизнеспособность композиционных материалов ЭД-Т и ЭД-БТ варьируется от 30 до 60 мин при различных концентрациях компонентов, то есть данные материалы можно успешно использовать для изготовления деталей методом заливки в форму.

Проведенные исследования показали, что наилучшим диэлектрическим материалом является материал ЭД-70БТ, наполненный титанатом бария, который имеет высокие значения диэлектрической проницаемости – 11,3 и показателя твердости - 91,3 НД. При этом полимеризационная усадка составляет 0,2 %, показатель водопоглощения равен 0,03 %, а жизнеспособность 30 мин.

Далее для проверки технологичности изготовления конкретных изделий из композиции ЭД-70БТ были изготовлены корпусные элементы методом заливки. Данный материал оказался технологичен в переработке, изготовленный из него корпусной элемент представлен на рисунке 3.12.



а



б

Рисунок 3.12 – Корпусной элемент, изготовленный из композиции ЭД-70БТ:

а) общий вид; б) разрез

Изготовленные корпусные элементы из композиционного материала ЭД-70БТ не имели трещин, недоливов, расслоений и полностью соответствовали техническим требованиям стандартов отрасли.

Исходя из полученных данных, описанных в параграфах 3.1 - 3.3, можно сделать вывод, что наиболее перспективными диэлектрическими композициями являются составы на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-20,

наполненные титанатом бария. Такие композиции могут быть использованы для изготовления различных изделий и/или их отдельных участков, отличающихся по требованиям диэлектрической проницаемости.

3.4 Выводы по главе 3

1. Установлено, что при наполнении 30 % масс. диоксидом титана композита на основе высокоплавкого эпоксидного материала достигаются максимальные значения диэлектрической проницаемости до 6,4, показателя твердости до 85 HD, что соответственно на 45 % и на 6 % выше, чем аналогичные показатели ненаполненного пресс-материала УП-284С. При этом полимеризационная усадка и показатель водопоглощения меньше на 60 % и 11 % соответственно, чем у ненаполненного пресс-материала УП-284С.

2. Установлено, что при наполнении 35 % масс. титанатом бария композита на основе высокоплавкого эпоксидного материала достигаются максимальные значения диэлектрической проницаемости до 7,9, показателя твердости до 88 HD, что соответственно на 79,5 % и на 10 % выше, чем аналогичные показатели ненаполненного пресс-материала УП-284С. При этом полимеризационная усадка и показатель водопоглощения меньше на 80 % и 22 % соответственно, чем у ненаполненного пресс-материала УП-284С.

3. Установлено, что при наполнении 60 % масс. диоксидом титана композита на основе низкоплавкой эпоксидной смолы ЭД-20 достигаются максимальные значения диэлектрической проницаемости до 7,2, показателя твердости до 87,9 HD, что соответственно на 63,6 % и на 9,9 % выше, чем аналогичные показатели ненаполненного пресс-материала УП-284С. При этом полимеризационная усадка и показатель водопоглощения меньше на 40 % и 44,4 % соответственно, чем у ненаполненного пресс-материала УП-284С.

4. Установлено, что наиболее перспективными диэлектрическими материалами являются композиции на основе низкоплавкой эпоксидной смолы ЭД-20 и титаната бария. Такие материалы обладают высокими значениями

диэлектрической проницаемости достигающими 11,3 при наполнении 70 % масс, показателя твердости равного 91,3 HD, что соответственно на 157 % и на 14 % выше, чем аналогичные показатели ненаполненного пресс-материала УП-284С, а полимеризационная усадка и показатель водопоглощения меньше на 60 % и 66,7 % соответственно. Такой композиционный материал является технологичным, так как усадка составляет всего 0,2 %, а минимальное время жизнеспособности 30 минут, что является достаточным для данной технологии изготовления деталей.

В то же время надо полагать, что достигнутые высокие показатели композитов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы с наполнением титанатом бария, определяются дисперсностью частиц и структурно-фазовым состоянием. Этому и посвящена глава 4 данной работы.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИЗКОПЛАВКОЙ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОЙ СМОЛЫ С ЧАСТИЦАМИ НАПОЛНИТЕЛЯ РАЗНОЙ МОДАЛЬНОСТИ

4.1 Структурные исследования выбранного наполнителя

Исследовался исходный порошок наполнителя титаната бария. На рисунке 4.1 представлена морфология порошка титаната бария. Как видно из рисунка, частицы имеют преимущественно глобулярную форму крупных размеров.

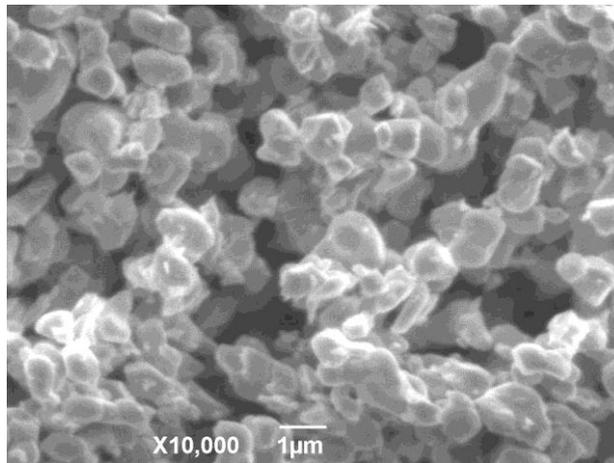


Рисунок 4.1 - SEM изображение порошка BaTiO₃

На рисунке 4.2 приведено распределение частиц по размерам, определенное методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц. Данная гистограмма показывает количество частиц некоторого размера в анализируемой пробе фракции наполнителя. Показано, что распределение частиц по размерам соответствует нормальному распределению и частицы фракции размером от 1 до 5 мкм составляют свыше 80 %, при этом мода (Mo) равна 2,17 мкм.

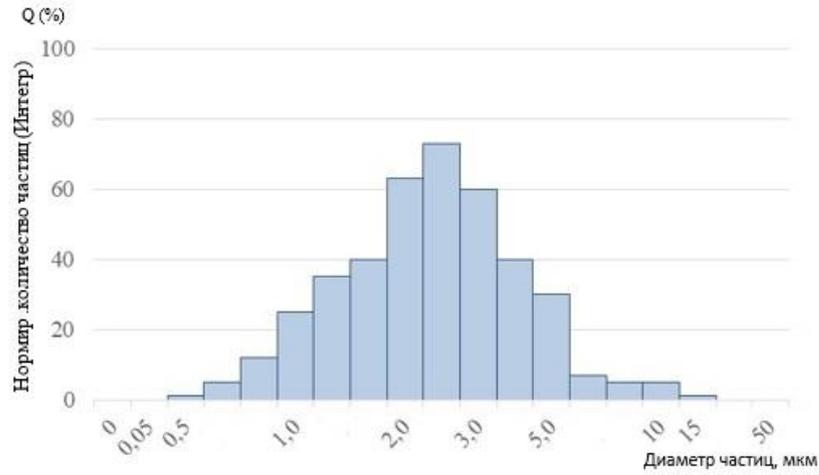


Рисунок 4.2 – Распределение частиц по размерам BaTiO₃

На рисунке 4.3 представлен общий вид дифрактограммы порошка исходного титаната бария в диапазоне от 20° до 60° после аппроксимации.

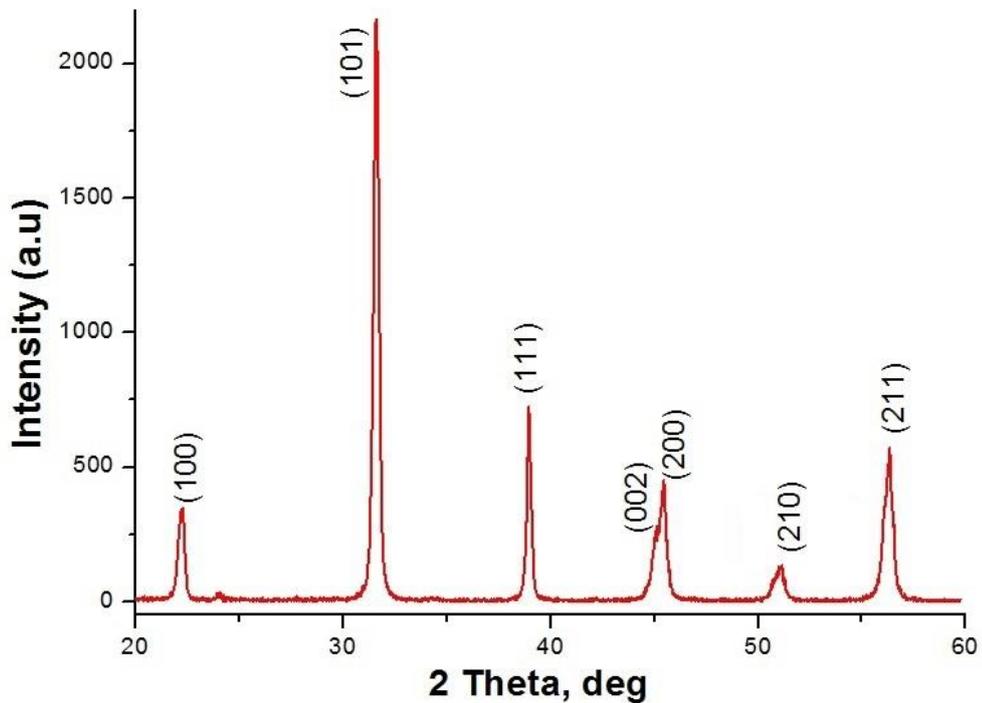


Рисунок 4.3 – Дифрактограмма исходного порошка титаната бария

В системе BaO-TiO₂ возможно существование разных кристаллических фаз, таких как BaTiO₃, BaTi₄O₉, BaTi₃O₇, BaTi₅O₁₁, Ba₂Ti₉O₂₀ [108]. Однако на данной дифрактограмме присутствуют интенсивные рефлексы, соответствующие только тетрагональной форме титаната бария BaTiO₃ (номер карты в базе рентгенограмм № 96-152-2129) и не наблюдаются сателлитные фазы. Что также согласуется с исследованиями [127].

Анализ дифрактограмм в данной работе проводился с помощью программного обеспечения «Origin», «Match!», а также методических рекомендаций [11, 48].

По полученным данным рентгеноструктурного анализа порошка титаната бария – положению дифракционных пиков и их интенсивности были рассчитаны: межплоскостные расстояния, параметры решетки.

Расчет межплоскостных расстояний производился по формуле Вульфа-Брэгга [11]:

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (4.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å

θ – угол центра рефлекса,

n – порядок отражения,

λ - длина волны рентгеновского излучения.

По углу скольжения были рассчитаны параметры решетки с тетрагональной структурой по формуле [48]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4.2)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å

a, c – параметры решетки,

h, k, l – кристаллографические индексы плоскостей (индексы Миллера).

В таблице 4.1 приведена расшифровка дифрактограммы.

Таблица 4.1 – Расшифровка дифрактограммы исходного титаната бария

Обозначение фазы и номер карточки	Сингония и параметры кристал. решетки	Межплоскостные расстояния d , Å						
		[100]	[101]	[111]	[002]	[200]	[210]	[211]
BaTiO_3 № 96-152-2129	тетрагональная $a = b = 4,0121 \text{ Å}$ $c = 4,0222 \text{ Å}$	4,0121	2,8380	2,3178	2,0111	2,0060	1,7952	1,6391

Стоит отметить, что показатели инструментальных, рассчитанных по формулам 4.1, 4.2 параметров и данные международной базы картотек программ совпадают, так как различие параметров менее 1 %.

Полученные данные о титанате бария необходимы для использования в расчетах дифрактограмм композиционных материалов на основе эпоксидно-диановых смол и определении макронапряжений.

Таким образом, проведенные исследования показали, что размер частиц выбранного наполнителя составляет от 1 до 5 мкм, при этом M_0 составляет 2,17 мкм. Данными рентгеноструктурного анализа установлено, что титанат бария находится только в тетрагональной форме и сателлитные фазы отсутствуют.

4.2 Влияние размера частиц титаната бария и их комбинации на свойства выбранного состава композиционного материала на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы

Как отмечалось ранее в литературном обзоре (параграф 1.6), на диэлектрические свойства полимерных композитов существенно влияют, в первую очередь, концентрация наполнителя и размер его частиц. В параграфе 3.3 было показано, что максимальная концентрация титаната бария, обеспечивающая

технологичность изготовления деталей, составляет 70 % масс. Диэлектрическая проницаемость такого композита достигает 11,3.

Однако спрос на материалы с более высокими диэлектрическими свойствами растет и получение таких полимерных материалов является актуальной технологической задачей. Поэтому целесообразно установить как влияет размер частиц титаната бария на свойства композиционного диэлектрического материала на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и возможность увеличения диэлектрической проницаемости материала путем варьирования размера частиц наполнителя.

В связи с этим были проведены следующие исследования.

В первую очередь, была проведена серия экспериментов по увеличению дисперсности наполнителя.

В предыдущих работах [26, 104] показан один из способов улучшения радиотехнических характеристик аналогичных композиционных материалов путем изменения дисперсности функционального наполнителя. В работах удалось снизить частотную неравномерность на 5 % путем уменьшения размеров частиц наполнителя композиционного материала в 1,7 раза.

В работе ученых Казанского национального исследовательского технологического университета [93] представлен способ улучшения комплекса эксплуатационных характеристик эпоксидных материалов путем снижения размера частиц наполнителя – золы рисовой шелухи.

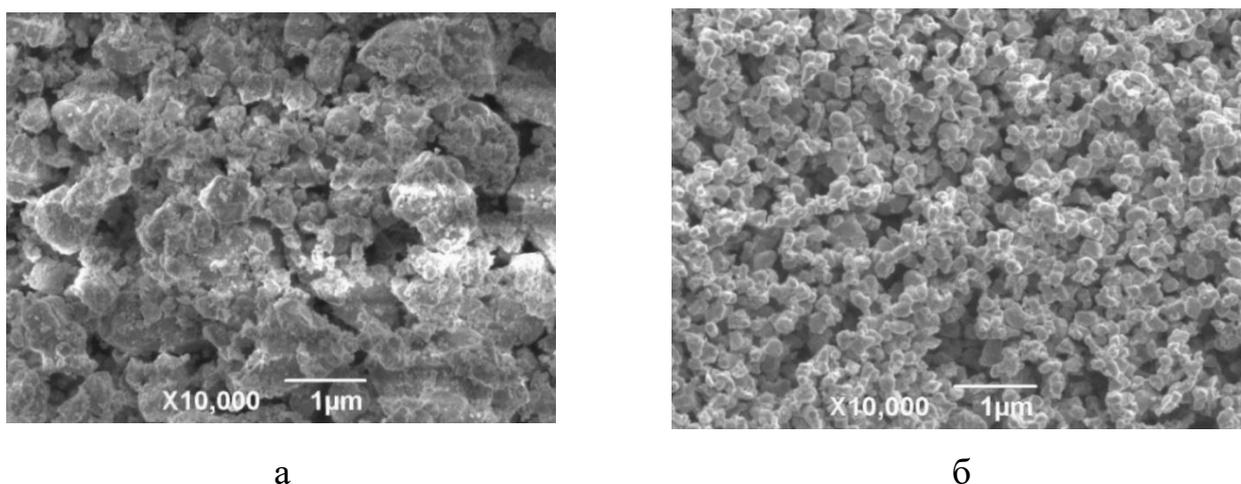
В работе [112] группа финских ученых представляет способ увеличения диэлектрической проницаемости композитов путем введения дополнительно наночастиц.

В данной работе для увеличения дисперсности выбранного наполнителя проводилось его механическое измельчение в лабораторной мельнице. Таким образом, были получены дополнительно две фракции наполнителя размерами частиц 0,7 - 0,9 мкм и 0,1 – 0,3 мкм.

За образец крупнозернистой фракции был взят титанат бария марки ТБК-1, выпускаемый промышленностью по ТУ [75], с размером частиц 1 – 5 мкм, как

установлено в п. 4.1, обозначенный фракция № 1. За образец средnezернистости, обозначенный фракция № 2, принят порошок с размером частиц 0,7 – 0,9 мкм. Мелкозернистый порошок, обозначенный фракция № 3, имеет размер частиц 0,1 – 0,3 мкм.

На рисунке 4.4 представлено SEM изображение фракций наполнителя, прошедших измельчение в лабораторной мельнице.



а

б

Рисунок 4.4 - SEM изображение:

а) наполнителя фракции № 2, б) наполнителя фракции № 3

Как видно из рисунка 4.4, размер частиц фракции № 3 ориентировочно в 3 - 5 раз меньше размера частиц фракции № 2.

Из рассмотренных выше порошков разных фракций были изготовлены и исследованы три состава композитов с наполнением 70 % масс. Технология получения образцов композиций для исследования описана в пункте 2.2.

Состав композита с наполнением фракции № 1 крупнозернистого порошка представляет собой гомогенную массу с хорошей текучестью и жизнеспособностью. Известно, что эпоксидно-диановые смолы характеризуются хорошим адгезионным взаимодействием с частицами наполнителя. Поэтому жидкая основа обволакивает твердые крупные частицы, и позволяет получить хорошее распределение частиц в материале. Это обуславливает получение композитов со стабильными свойствами.

Состав композита с наполнением фракции № 2 (рисунок 4.4 а) среднезернистого порошка также представляет собой гомогенную массу с достаточной текучестью и жизнеспособностью, как установлено в процессе приготовления композита.

В то же время, состав композита, наполненный мелкозернистой фракцией № 3 (рисунок 4.4 б), имеет недостаточную текучесть и низкую жизнеспособность. Поэтому уже на этапе приготовления состава можно сделать вывод о нежелательности его использования в качестве технологичного материала. Это, вероятно, связано с образованием агломератов данных мелких частиц. Частицы соединяются в сплошной агломерат без возможности равномерного распределения в материале. Известно несколько способов решения данной технологической проблемы, например, предварительное аппретирование наполнителя. Но это заведомо удорожает технологию и увеличивает ее продолжительность. Поэтому в данной работе этот метод не использовался.

Однако было принято решение, сделать образцы для измерения свойств всех составов композита.

Свойства композиционных материалов, наполненных порошками разных фракций, исследовались на образцах размером $23 \times 10 \times 10$ мм. Для определения диэлектрических свойств были изготовлены образцы размерами 23×10 мм с рассчитанными значениями высот для данного диапазона диэлектрической проницаемости равными 4,5; 4,7; 4,8 мм для материалов, наполненных порошками фракций № 1, № 2, № 3 соответственно (таблица 2.10).

Полученные диэлектрические проницаемости исследуемых композиционных материалов представлены в таблице 4.2.

Исходные данные для расчета приведены в таблице 2.9.

Исходя из данных таблицы 4.2 видно, что при увеличении дисперсности от фракции № 1 до фракции № 2 диэлектрическая проницаемость композитов снижается на 7 %.

Таблица 4.2 – Диэлектрические проницаемости композиционных материалов ЭД-БТ разных фракций

№ п/п	Состав композиционного материала, % масс	Диэлектрическая проницаемость расчетная, ϵ	Диэлектрическая проницаемость измеренная, ϵ
1	ЭД-20 + 70 БТ фракция № 1	14,6	11,3
2	ЭД-20 + 70 БТ фракция № 2	14,6	10,5
3	ЭД-20 + 70 БТ фракция № 3	14,6	9,8

В то же время, диэлектрическая проницаемость композита, наполненного фракцией № 3, снизилась на 13 %, а о технологичности данного композита упоминалось выше.

Таким образом, данный этап исследований показал, что для рассматриваемой системы материалов использование одномодального порошка наполнителя более крупной фракции предпочтительнее, чем использование более мелких частиц.

Можно сделать вывод о правильности выбора крупнозернистой фракции № 1 наполнителя для изготовления и исследования композиционных материалов.

Во вторую очередь, были проведены исследования по увеличению связности композита и оценке влияния связности на его диэлектрическую проницаемость.

Известно, что эффективные свойства композитов могут изменяться в зависимости от соединений между материалами, а именно наполнителями [111, 116]. Композиционный материал состава ЭД-70БТ, исследованный в параграфе 3.3, является примером 0 – 3 связного материала по классификации Ньюнхэма (прим. Newnham). Титанат бария произвольно распределен в матрице композита. То есть одна фаза – наполнитель самосвязана в нулевом направлении, а вторая фаза – смола самосвязана в трех направлениях (параграф 1.3).

Это позволяет предположить, что повысить диэлектрическую проницаемость композита можно изменением связности частиц наполнителя, полагая, что сокращая межпространственное расположение частиц наполнителя в

композиционном материале, можно оказывать влияние на процессы взаимодействия между фазами.

В связи с вышеизложенным, весьма актуально исследовать композиционные материалы, наполненные порошками трех фракций размеров – тримодальные композиции.

Поэтому, в ходе исследований, с целью увеличения показателя диэлектрической проницаемости, было решено провести серию экспериментов по разработке тримодальных композиций на основе эпоксидно-диановой смолы.

Применяя данный подход, мы предполагаем, что не изменяя массовую концентрацию наполнителя, можно достичь порога перколяции, то есть достичь момента, когда межпространственное расположение первоначально изолированных частиц наполнителя сокращается, увеличивая, таким образом, исходную связность 0-3. Ниже порога перколяции частицы имеют зазор между соседними, то есть, окружены основой материала. Достигая перколяционного порога, связность будет повышаться в результате чего свойства композитов должны изменяться, в том числе, и диэлектрическая проницаемость.

Для проверки данного предположения была изготовлена серия тримодальных композитов с одинаковым массовым наполнением 70 %. Причем наполнение состояло из фракций разного размера, описанных ранее, в разных соотношениях. Для удобства понимания соотношений между фракциями, общее наполнение принято за 100 %.

Наполнение самой крупной фракции № 1 в композиционных материалах, как оказывающее наибольшее влияние на диэлектрическую проницаемость, изменялось от 50 до 65 %, наполнение фракции № 2 от 25 до 30 %, а наполнение фракции № 3 – от 5 до 20 %.

Исследовались 5 образцов тримодальных композиций, составы которых представлены в таблице 4.3. Обозначения композитов приняты по содержанию крупнозернистой фракции № 1. Образцы № 1 - № 5 отличаются процентным содержанием частиц разных фракций.

Таблица 4.3 - Составы тримодальных композиций

Композиционный диэлектрический материал		Состав тримодальных композиций, %			
		фрак. № 1	фрак. № 2	фрак. № 3	
Композиционный диэлектрический материал ЭД-БТ фр	образец № 1	ЭД-БТ _{фр.50}	50	30	20
	образец № 2	ЭД-БТ _{фр.55}	55	25	20
	образец № 3	ЭД-БТ _{фр.55*}	55	30	15
	образец № 4	ЭД-БТ _{фр.60}	60	30	10
	образец № 5	ЭД-БТ _{фр.65}	65	30	5

Свойства композиционных материалов, наполненных порошками разных фракций, исследовались на образцах размером 23×10×10 мм. Для определения диэлектрических свойств были изготовлены образцы размерами 23×10 мм с рассчитанными значениями высот для данного диапазона диэлектрической проницаемости равными 3,7; 3,8; 3,9; 3,9; 4,0 мм для материалов ЭД-БТ_{фр.60}; ЭД-БТ_{фр.55*}; ЭД-БТ_{фр.55}; ЭД-БТ_{фр.65}; ЭД-БТ_{фр.50} соответственно (таблица 2.10).

Диэлектрические проницаемости представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Диэлектрические проницаемости тримодальных композиций

№ п/п	Композиционный диэлектрический материал	Диэлектрическая проницаемость расчетная, ε	Диэлектрическая проницаемость измеренная, ε
1	ЭД-БТ _{фр.50}	14,6	15,3
2	ЭД-БТ _{фр.55}	14,6	16,3
3	ЭД-БТ _{фр.55*}	14,6	17,5
4	ЭД-БТ _{фр.60}	14,6	18,9
5	ЭД-БТ _{фр.65}	14,6	16,0

Исходя из данных таблицы 4.4, видно, что диэлектрическая проницаемость тримодальных композитов значительно превосходит расчетные значения для всех составов и достигает максимального значения, равного 18,9, для композита ЭД-БТ_{фр.60}. Как видно, формула Лихтенеккера не учитывает модальность композитов, поэтому ее использование для прогнозирования диэлектрической проницаемости материалов, наполненных фракциями разной дисперсности, нецелесообразно.

Зависимость диэлектрической проницаемости от состава композитов (преимущественно от состава фракции № 1) представлена на рисунке 4.5, для наглядности также представлена диэлектрическая проницаемость ЭД-70БТ.

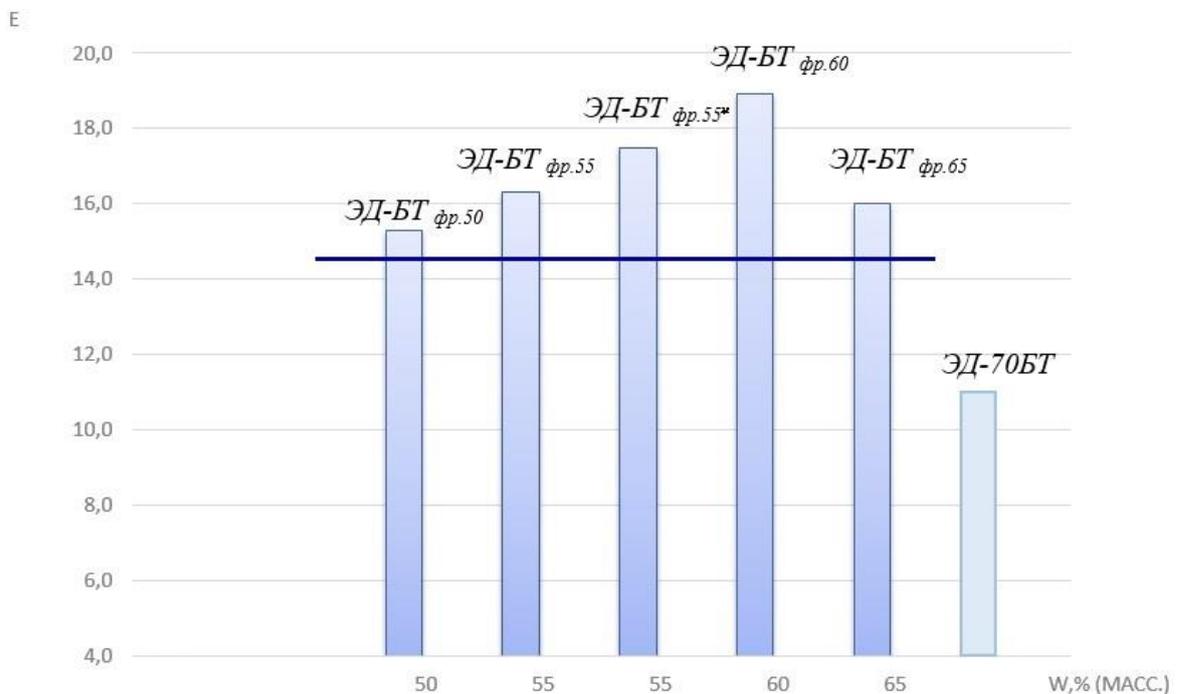


Рисунок 4.5 – Зависимость диэлектрической проницаемости от состава ЭД-БТ фр; линия показывает расчетные значения

Диэлектрическая проницаемость состава ЭД-БТ_{фр.50} на 5 % больше расчетной и на 35 % больше, чем при использовании состава ЭД-70 БТ.

Диэлектрическая проницаемость состава ЭД-БТ_{фр.55} на 11 % больше расчетной и на 44 % больше, чем при использовании состава ЭД-70 БТ.

Диэлектрическая проницаемость состава ЭД-БТ_{фр.55*} на 20 % больше расчетной и на 55 % больше, чем при использовании состава ЭД-70 БТ.

Диэлектрическая проницаемость состава ЭД-БТ_{фр.60} на 30 % больше расчетной и на 67 % больше, чем при использовании состава ЭД-70 БТ.

Диэлектрическая проницаемость состава ЭД-БТ_{фр.65} на 9,5 % больше расчетной и на 41,5 % больше, чем при использовании состава ЭД-70 БТ.

При увеличении содержания наполнителя фракции № 1 свыше 60 % показатель проницаемости снижается, что, по-видимому, является следствием появления пустот при приготовлении высоконаполненной композиции. Стоит отметить, что состав ЭД-БТ_{фр.65} является также менее технологичным ввиду своей низкой жизнеспособности, что было определено еще на стадии приготовления композиций.

Полученные результаты можно объяснить тем, что при использовании комбинаций разных фракций наполнителя, мелкие частицы могут заполнять зазоры между крупными частицами, что приводит к дальнейшему увеличению плотности упаковки наполнителя.

Таким образом, можно заключить, что тримодальная загрузка наполнителя увеличивает первоначальную связность 0-3, тем самым достигая перколяции и максимальной плотности упаковки наполнителя, увеличивает диэлектрические свойства композитов сверх рассчитанных.

Далее были определены и физико-механические свойства исследуемых одномодальных и тримодальных композитов, такие как твердость, плотность и водопоглощение. Полученные результаты представлены в таблицах 4.5-4.6.

Таблица 4.5 – Физико – механические свойства одномодальных композиций

№ п/п	Состав композиционного материала, % масс	Твердость по Шору Н, HD	Водопоглощение w, %	Плотность ρ , г/ см ³
1	ЭД-20 + 70 БТ фракция № 1	91,3	0,03	2,13
2	ЭД-20 + 70 БТ фракция № 2	91,1	0,03	2,12
3	ЭД-20 + 70 БТ фракция № 3	91,1	0,03	2,12

Таблица 4.6 – Физико – механические свойства тримодальных композиций

№ п/п	Композиционный диэлектрический материал	Твердость по Шору Н, HD	Водопоглощение w, %	Плотность ρ , г/ см ³
1	ЭД-БТ _{фр.50}	92,0	0,03	2,13
2	ЭД-БТ _{фр.55}	92,0	0,03	2,13
3	ЭД-БТ _{фр.55*}	92,2	0,03	2,13
4	ЭД-БТ _{фр.60}	92,4	0,03	2,14
5	ЭД-БТ _{фр.65}	92,4	0,03	2,14

Анализ результатов таблицы 4.5 показывает, что уменьшение размера частиц наполнителя при сохранении его массовой концентрации в одномодальном композите практически не влияет на такие свойства как его твердость, водопоглощение и плотность. Данные показатели остаются в том же диапазоне значений, что и показатели композита до изменения дисперсности наполнителя.

Исходя из данных таблицы 4.6 видно, что показатели водопоглощения и плотности тримодальных композиций остаются на том же уровне значений. Показатель твердости по Шору незначительно возрастает и принимает максимальное значение 92,4 HD для составов ЭД-БТ_{фр.60} и ЭД-БТ_{фр.65}.

Также были определены и технологические свойства одномодальных и тримодальных композитов, полученные значения которых приведены в таблицах 4.7 – 4.8.

Таблица 4.7 – Технологические свойства одномодальных композиций

№ п/п	Состав композиционного материала, % масс	Усадка MS, %	Жизнеспособность T, мин
1	ЭД-20 + 70 БТ фракция № 1	0,2	30
2	ЭД-20 + 70 БТ фракция № 2	0,2	30
3	ЭД-20 + 70 БТ фракция № 3	0,2	10

Таблица 4.8 – Технологические свойства тримодальных композиций

№ п/п	Композиционный диэлектрический материал	Усадка MS, %	Жизнеспособность T, мин
1	ЭД-БТ _{фр.50}	0,2	30
2	ЭД-БТ _{фр.55}	0,2	27
3	ЭД-БТ _{фр.55*}	0,2	27
4	ЭД-БТ _{фр.60}	0,2	27
5	ЭД-БТ _{фр.65}	0,2	15

Из данных таблиц 4.7 – 4.8 видно, что технологическая усадка всех материалов стабильна, независимо от размера частиц наполнителя и их соотношения, мала и равна 0,2 %.

Как видно из данных таблицы 4.7, жизнеспособность одномодальных композиционных материалов, наполненных фракциями № 1 и № 2 равна 30 мин, то есть данные материалы можно успешно использовать для изготовления деталей методом заливки в форму. В тоже время жизнеспособность материала, наполненного фракцией № 3 равна 10 мин и, следовательно, данный материал является нетехнологичным и не может быть использован в производстве.

Жизнеспособность тримодальных композиций ЭД-БТ_{фр.50}, ЭД-БТ_{фр.55}, ЭД-БТ_{фр.55*}, ЭД-БТ_{фр.60} достаточна для успешного использования данных составов для изготовления деталей методом заливки в форму. Жизнеспособность состава ЭД-БТ_{фр.65} составляет 15 мин и данный материал нежелателен в применении в технологическом процессе.

Проведенные исследования показывают, что при приготовлении одномодальных композиций использование порошка наполнителя более крупной фракции предпочтительнее, чем использовании мелких частиц.

В то же время, тримодальные композиции имеют более высокие эксплуатационные характеристики, чем одномодальные. Среди серии тримодальных композиций наилучшим материалом является материал ЭД-БТ_{фр.60}, наполненный фракциями № 1, № 2, № 3 в соотношении 60 ÷ 30 ÷ 10.

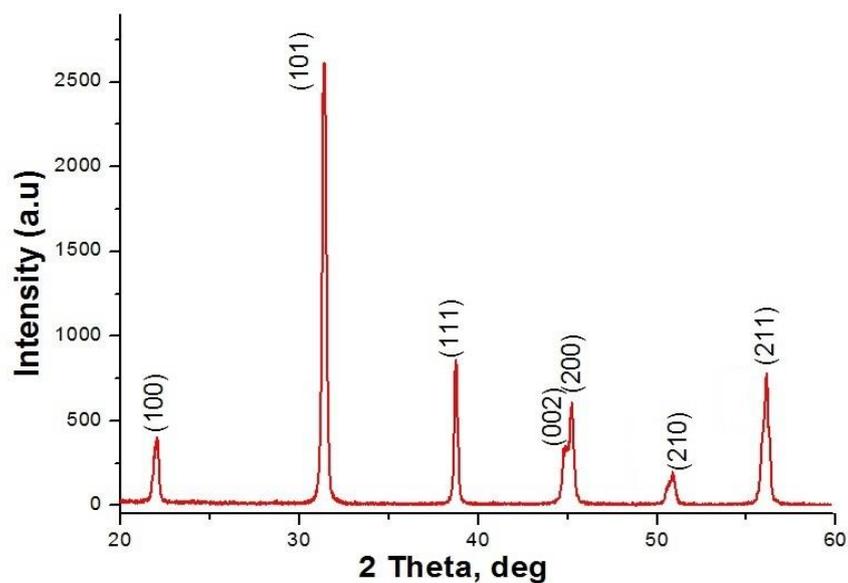
Диэлектрическая проницаемость этого состава равна 18,9, что в 1,67 раза выше, чем у одномодального композита. При этом твердость такого композита - 92,4 НД, полимеризационная усадка составляет 0,2 %, показатель водопоглощения равен 0,03 %, а жизнеспособность 27 мин.

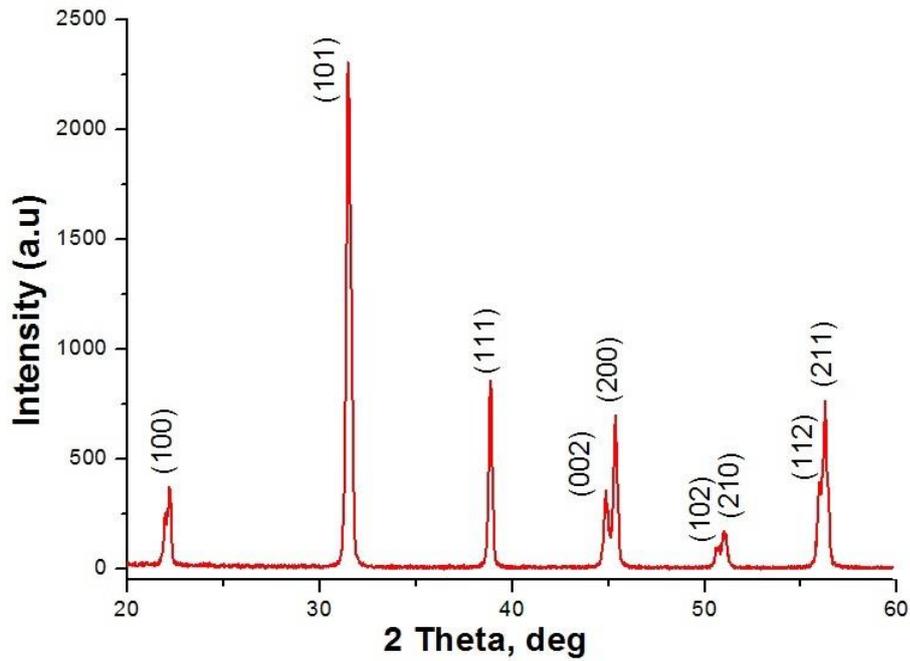
4.3 Исследование фазового состава, тонкой структуры и эксплуатационных свойств композиционных материалов разной модальности

В параграфе 3.3 был описан композит ЭД-70БТ с диэлектрической проницаемостью равной 11,3. В параграфе 4.2 описан композит с такой же массовой концентрацией наполнителя, однако наполнитель разбит по фракциям разного размера и диэлектрическая проницаемость таких композитов может достигать для ЭД-БТ_{фр.60} значения 18,9. Для обоснования полученных результатов были проведены тонкие исследования данных композиционных материалов.

В первую очередь, проводилось сравнение данных рентгеноструктурного анализа эпоксидных композитов.

На рисунке 4.6 представлен общий вид дифрактограмм исследуемых композиционных материалов в диапазоне от 20° до 60° после аппроксимации.





б

Рисунок 4.6 – Дифрактограммы композиционных диэлектрических материалов:

а) ЭД-70БТ; б) ЭД-БТ_{фр.60}

Исходя из данных рентгеноструктурного анализа композитов были рассчитаны: межплоскостные расстояния и параметры решетки. Полученные данные приведены в таблице 4.9.

Из рисунка 4.6, следует, что положения рефлексов для композиционных материалов смещены в сторону меньших углов относительно положения рефлексов исходного наполнителя. Так двойной угол центра рефлекса (2θ) (101) в одномодальном композиционном материале ЭД-70БТ расположен на $31,401^\circ$, а для рефлекса в тримодальном композиционном материале ЭД-БТ_{фр.60} – $31,531^\circ$. В тоже время, рефлекс (101) исходного наполнителя расположен на $31,612^\circ$. При этом межплоскостные расстояния композитов больше, чем межплоскостные расстояния исходного наполнителя.

Таблица 4.9 – Расшифровка дифрактограмм композиционных материалов разной модальности

Обозначение материала	Сингония кристал. решетки	Параметры кристал. решетки
ЭД-70БТ	тетрагональная	$a = b = 4,0498 \text{ \AA}$ $c = 4,0314 \text{ \AA}$
ЭД-БТ _{фр.60}	тетрагональная	$a = b = 4,0498 \text{ \AA}$ $c = 4,0314 \text{ \AA}$
	кубическая	$a = b = c = 4,0354 \text{ \AA}$

Результаты анализа дифрактограммы тримодального композита ЭД-БТ_{фр.60} (см. рисунок 4.6 б) с помощью программы «Match!» показали, что рефлексы соответствуют сосуществованию тетрагональной и кубической форм титаната бария в соотношениях 88,8 % и 11,2 % соответственно (номера карт в базе рентгенограмм № 96-150-7757; № 96-155-9964) [109]. Это, вероятно, объясняется тем, что в состав тримодальных композиций входят частицы и крупных и малых размеров, обеспечивая нахождение наполнителя титаната бария как в тетрагональной, так и в кубической формах.

Известно, что диэлектрическая проницаемость титаната бария тетрагональной формы больше, чем диэлектрическая проницаемость его кубической формы [73, 116]. В тоже время у композита ЭД-БТ_{фр.60}, в состав которого входит титанат бария кубической формы, диэлектрическая проницаемость выше, чем у композита ЭД-70БТ. Что еще раз подтверждает, что при использовании тримодальной композиции изменяется и связность - достигается перколяция, в следствии чего, диэлектрическая проницаемость увеличивается сверх рассчитанных значений.

Стоит отметить, что показатели инструментальных, рассчитанных по формулам 4.1, 4.2 параметров и данные картотек программ совпадают, так как различие параметров менее 1 %.

Вместе с тем результаты рентгенографических исследований характеризуют и внутренние макронапряжения. Макронапряжениями (остаточными напряжениями) называют упругие искажения, сохраняющиеся после полимеризации, различных видов температурно-силового воздействия или фазовых превращений и уравнивающиеся в объеме всего изделия или его части. Наличие таких макронапряжений может привести к нарушению равновесия, вследствие чего произойдет деформирование детали. Таким образом, контроль внутренних макронапряжений имеет важное значение в технологии, так как позволяет значительно повысить надежность изделий, в том числе на эпоксидной основе, в эксплуатации, предотвратить их деформирование – коробление, растрескивание и разрушение [48, 71, 86, 97].

Напряжения на поверхности композита можно разложить на главные: тангенциальные (σ_1 и σ_2) и нормальные (σ_3) к поверхности образца. Нормальная составляющая напряжения σ_3 на поверхности равна нулю [48].

Упругая деформация в поверхностных слоях образца в направлении, перпендикулярном поверхности образца равна [11]:

$$F_{\text{упр}} = -\frac{\mu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (4.3)$$

где E - модуль упругости (модуль Юнга), Па;

μ - коэффициент Пуассона.

Следовательно, чтобы определить $F_{\text{упр}}$, необходимо найти величину изменения межплоскостных расстояний d в атомных плоскостях, параллельных поверхности образца, поскольку $F_{\text{упр}}$ равно значению $\frac{\Delta d}{d}$.

В данном случае:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\mu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (4.4)$$

или

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = -\frac{E}{\mu} \cdot \frac{\Delta d}{d} \quad (4.5)$$

Зная межплоскостное расстояние d , модуль Юнга ($E = 3,4 \cdot 10^9$ Па) и коэффициент Пуассона ($\mu = 0,18$) были рассчитаны макронапряжения материалов. В соответствии с методическими рекомендациями [48] использовались расчетные значения для максимально больших углов отражения. Расчетные данные приведены в таблицах 4.10 – 4.12.

Таблица 4.10 – Данные для расчета макронапряжений для одномодального композита ЭД-70БТ

Показатели	Материал	
	BaTiO ₃	ЭД-70БТ
Угол скольжения $\times 2, 2 \theta, ^\circ$	56,28	56,08
Угол скольжения, $\theta, ^\circ$	28,14	28,04
Межплоскостное расстояние, $d, \text{Å}$	1,6391	1,6443
Сумма главных макронапряжений, $(\sigma_1 + \sigma_2), \text{МПа}$	- 61,9	

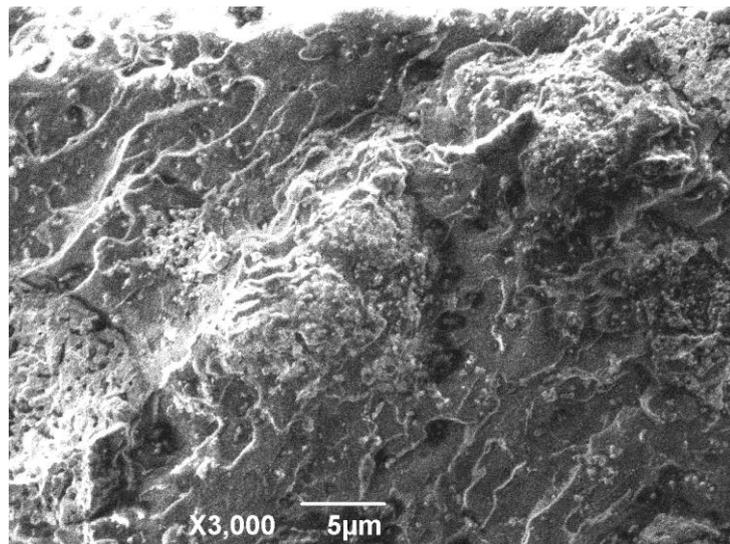
Таблица 4.11 – Данные для расчета макронапряжений для тримодального композита ЭД-БТ_{фр.60}

Показатели	Материал	
	BaTiO ₃	ЭД-БТ _{фр.60}
Угол скольжения $\times 2, 2 \theta, ^\circ$	56,28	56,18
Угол скольжения, $\theta, ^\circ$	28,14	28,09
Межплоскостное расстояние, $d, \text{Å}$	1,6391	1,6410
Сумма главных макронапряжений, $(\sigma_1 + \sigma_2), \text{МПа}$	- 22,3	

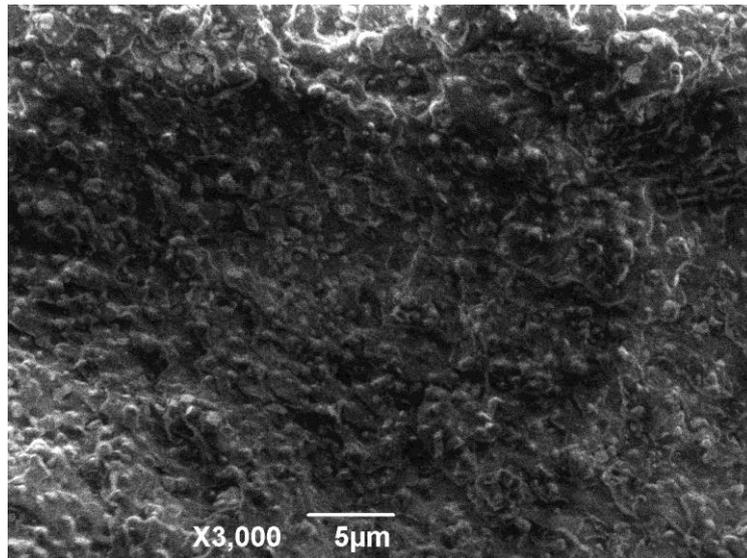
Расчетные данные таблиц 4.10-4.11 показывают, что сумма главных макронапряжений для композитов относительно исходного наполнителя имеет отрицательные значения, что обуславливается растягивающим характером макронапряжений. В то же время, в тримодальном композите ЭД-БТ_{фр.60} значение макронапряжений ниже, чем в одномодальном композите ЭД-70БТ. Поэтому было проведено сравнение макронапряжений относительно композитов ЭД-70БТ и ЭД-БТ_{фр.60}. Расчет показал, что в тримодальном композите ЭД-БТ_{фр.60}, относительно одномодального композита ЭД-70БТ, сумма главных напряжений имеет положительные значения, что говорит о сжимающем характере макронапряжений в материале.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что в тримодальном композите ЭД-БТ_{фр.60} значение суммы главных макронапряжений составляет 22,3 МПа, что в три раза ниже, чем в одномодальном композите ЭД-70БТ. Таким образом, тримодальная загрузка композита может повышать эксплуатационную надежность изделий из такого материала.

Микроскопические исследования одномодального и тримодального образцов выявили различия в морфологии композиционного материала (рисунок 4.7).



a)



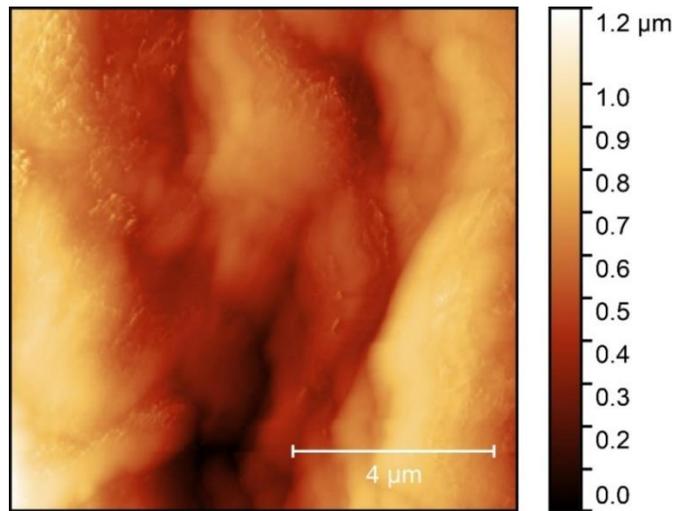
б)

Рисунок 4.7 – Микрофотографии образцов композитов:

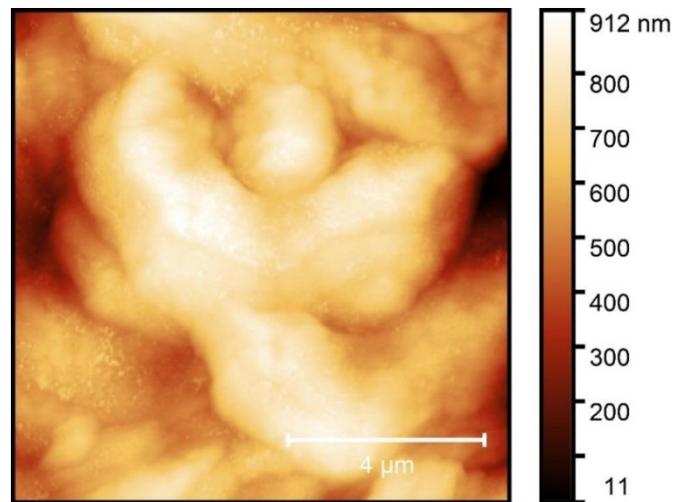
а) ЭД-70БТ; б) ЭД-БТ_{фр.60}

Данные электронной микроскопии показали, что одномодальная композиция ЭД-70БТ (рисунок 4.7 а), имеет неоднородную структуру, наблюдаются явно выраженные раковины, пустоты, а также образование агломератов и различных скоплений частиц. Для тримодальной композиции ЭД-БТ_{фр.60} (рисунок 4.7 б) структура композита более равномерная, однородная, не наблюдаются скопления частиц. Однозначно определяется более упорядоченное распределение частиц наполнителя для тримодального материала по сравнению с одномодальным.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) подтверждено, что тримодальная загрузка наполнителя по сравнению с одномодальной загрузкой той же массовой концентрации приводит к однородности распределения наполнителя. На рисунке 4.8 а показан участок поверхности одномодального композита ЭД-70БТ, видно, на рельеф неравномерный, на поверхности присутствуют видимые впадины, что свидетельствует о том, что частицы наполнителя отдалены друг от друга.



а)



б)

Рисунок 4.8 – АСМ-изображения образцов композитов:

а) ЭД-70БТ; б) ЭД-БТ_{фр.60}

На рисунке 4.8 б представлено АСМ-изображение участка поверхности тримодального композита ЭД-БТ_{фр.60}. Видно, что частицы наполнителя разных размеров плотно соприкасаются друг с другом, тем самым изменяют рельеф образца, делая его поверхность более гладкой (перепад высоты в пределах области сканирования (Δz) для тримодального композита Δz до 912 нм, в то время как для одномодального композита Δz до 1,2 мкм).

Далее проводилось сравнительное исследование образцов исследуемых композитов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

после проведения очистки сканирующим ионным пучком аргона с энергией 3 кэВ в течение 5 мин. На рисунке 4.9 представлен обзорный РФЭС спектр образца однофазного композита ЭД-70БТ.

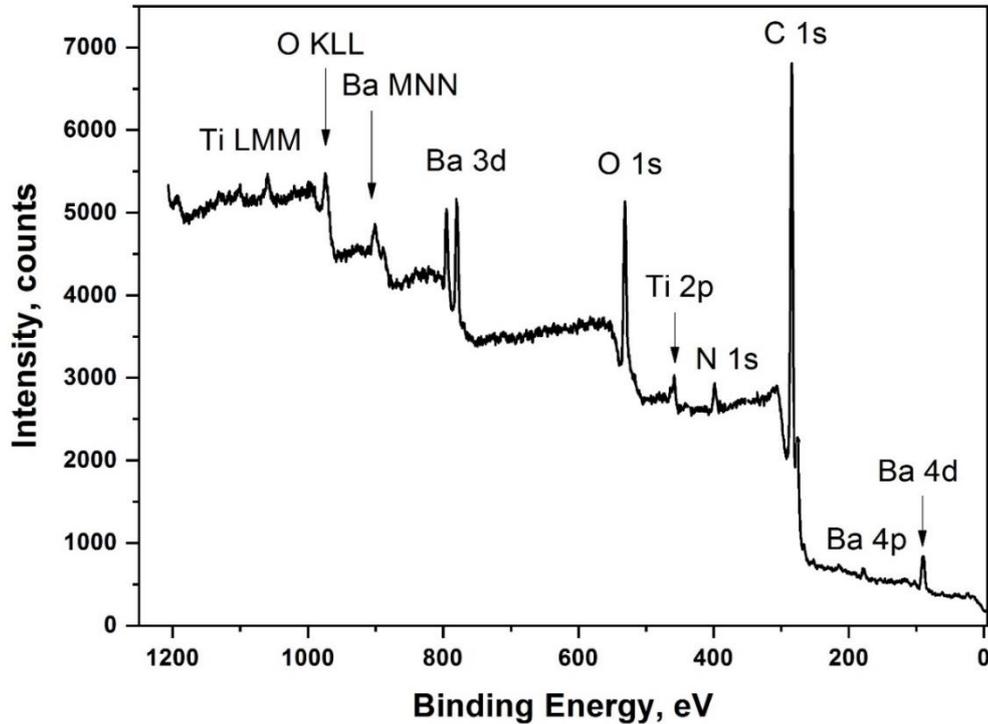


Рисунок 4.9 - Обзорный РФЭС спектр однофазного образца ЭД-70БТ

В спектре были идентифицированы все имеющиеся линии валентных и внутренних оболочек элементов, а также полосы оже-переходов, которые принадлежат углероду (1s), кислороду (1s, KLL), азоту (1s), титану (2p, LMM) и барию (3d, 4p, 4d, MNN) [107]. Далее определялась их концентрация в образце. Результаты количественного элементного анализа, проведенного по методу коэффициентов элементной чувствительности, представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Концентрация элементов в однофазном композите ЭД-70БТ по данным РФЭС после ионной очистки

Концентрация, % ат				
[C]	[O]	[N]	[Ti]	[Ba]
80,61	12,49	4,36	1,22	1,32

Высокая концентрация углерода в данном случае обусловлена структурой материала, в котором частицы титаната бария покрыты эпоксидной смолой. При этом отношение концентраций титана и бария близко к 1, что, с хорошей точностью соответствует составу стехиометрического BaTiO_3 . Достаточно высокая концентрация кислорода обусловлена наличием кислорода в составе эпоксидной смолы.

На рисунке 4.10 представлен обзорный РФЭС спектр тримодального образца ЭД-БТ_{фр.60} после проведения очистки сканирующим ионным пучком аргона с энергией 3 кэВ в течение 5 мин.

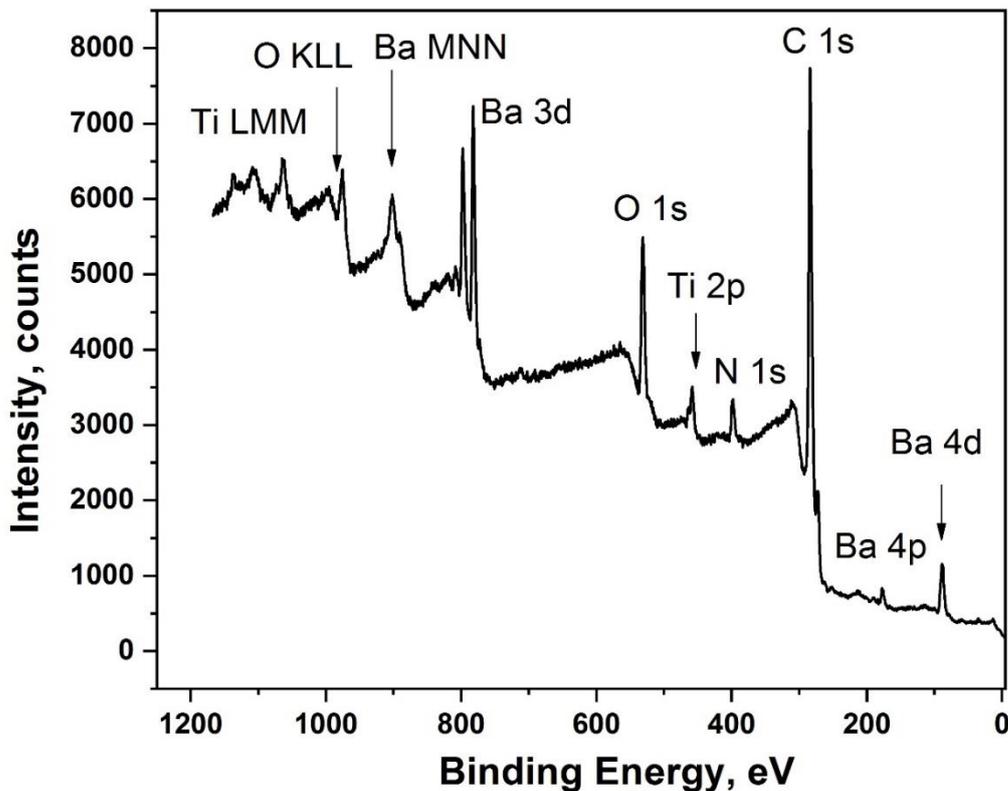


Рисунок 4.10 - Обзорный РФЭС спектр тримодального образца ЭД-БТ_{фр.60}

В спектре были идентифицированы все имеющиеся линии валентных и внутренних оболочек элементов, и оже-переходов, которые принадлежат углероду (1s), кислороду (1s, KLL), азоту (1s), титану (2p, LMM) и барию (3d, 4p, 4d, MNN). Далее определялась их концентрация в образце. Результаты

количественного анализа тримодального образца ЭД-БТ_{фр.60} представлены в таблице 4.13. Видно, что в данном образце количество титана и бария практически вдвое превышает их концентрации в составе одномодального образца ЭД-70БТ (см. таблицу 4.12).

Таблица 4.13 – Концентрация элементов в тримодальном композите ЭД-БТ_{фр.60} по данным РФЭС после ионной очистки

Концентрация, % ат				
[C]	[O]	[N]	[Ti]	[Ba]
79,00	12,50	4,00	2,40	2,10

На рисунке 4.11 представлены нормированные РФЭС спектры Ti 2p.

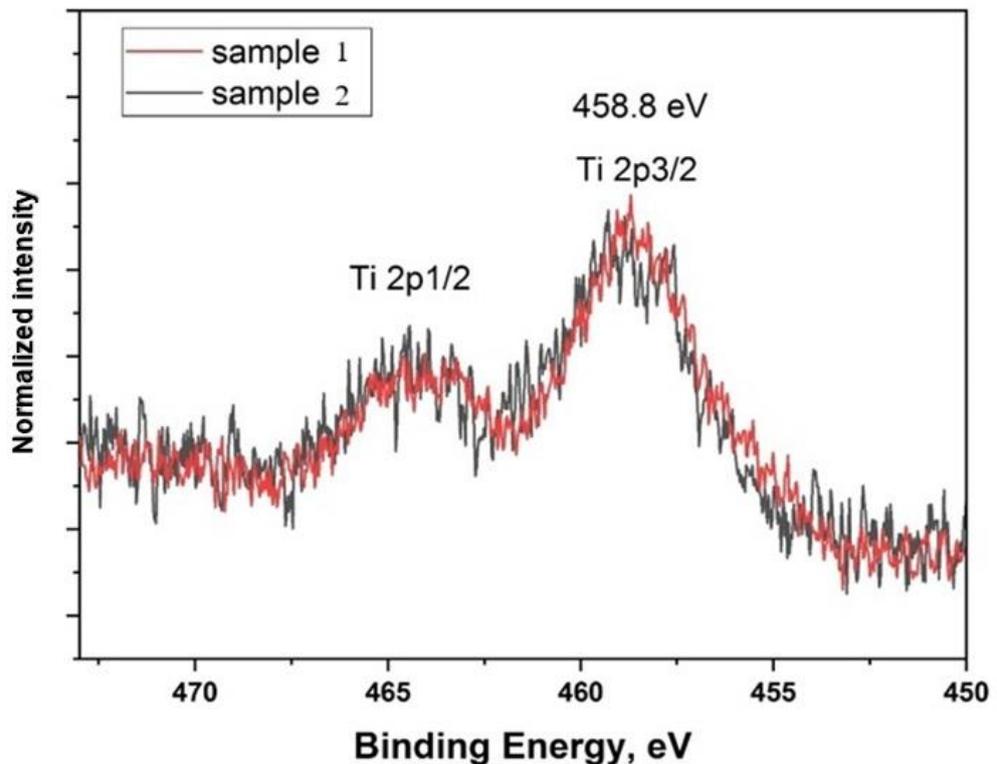


Рисунок 4.11 - РФЭС Ti 2p спектры образцов:

1 - ЭД-БТ_{фр.60}; 2 – ЭД-70БТ

Спектроскопический уровень в РФЭС обозначается суммой орбитального и спинового квантовых чисел ($l + s$). Так для титана определяются 2 пика,

соответствующие $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$. Как видно из рисунка 4.11, положение пиков, а также форма линий для исследуемых одномодального ЭД-70БТ и тримодального ЭД-БТ_{фр.60} образцов совпадают. Что указывает на идентичное молекулярное состояние титана в данных образцах. Положение максимума Ti $2p_{3/2}$ составляет 458,8 эВ.

На рисунке 4.12 представлены нормированные РФЭС спектры Ba 3d.

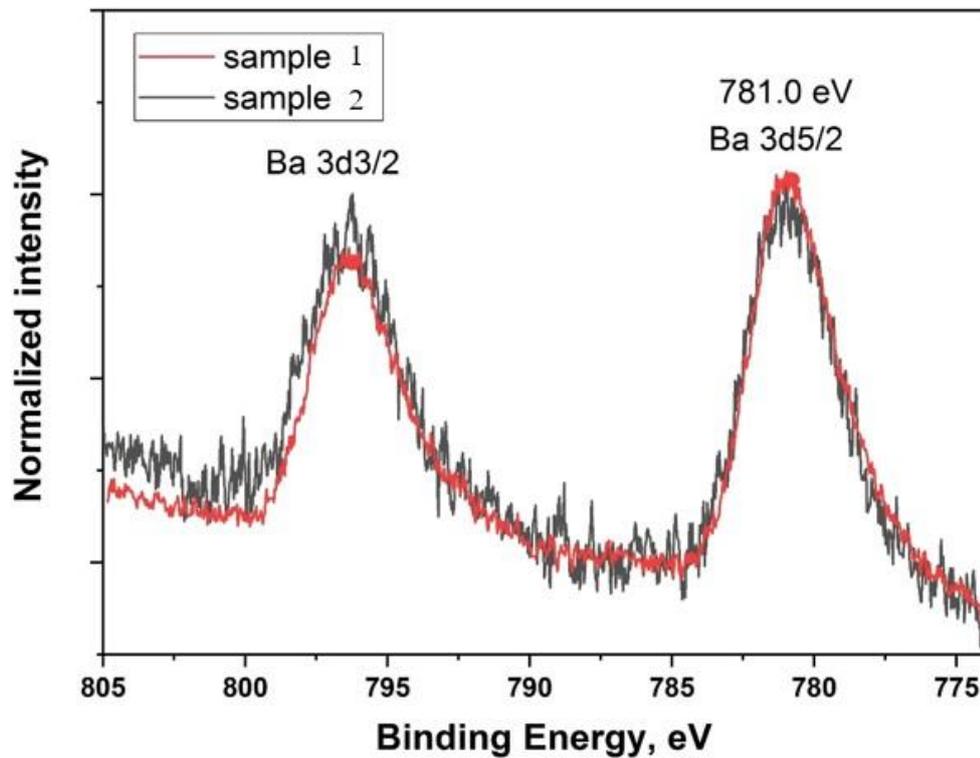


Рисунок 4.12 - РФЭС Ba 3d спектры образцов:

1 - ЭД-БТ_{фр.60}; 2 – ЭД-70БТ

Для бария определяются 2 пика, соответствующие $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$. Анализ спектров Ba 3d, представленных на рисунке 4.12, также указывает на одинаковое молекулярное состояние бария в составе образцов ЭД-70БТ и ЭД-БТ_{фр.60}. Форма и положения линий практически совпадают. Положение максимума Ba $3d_{5/2}$ составляет 781,0 эВ.

На рисунках 4.13 и 4.14 представлены спектры углерода 1s.

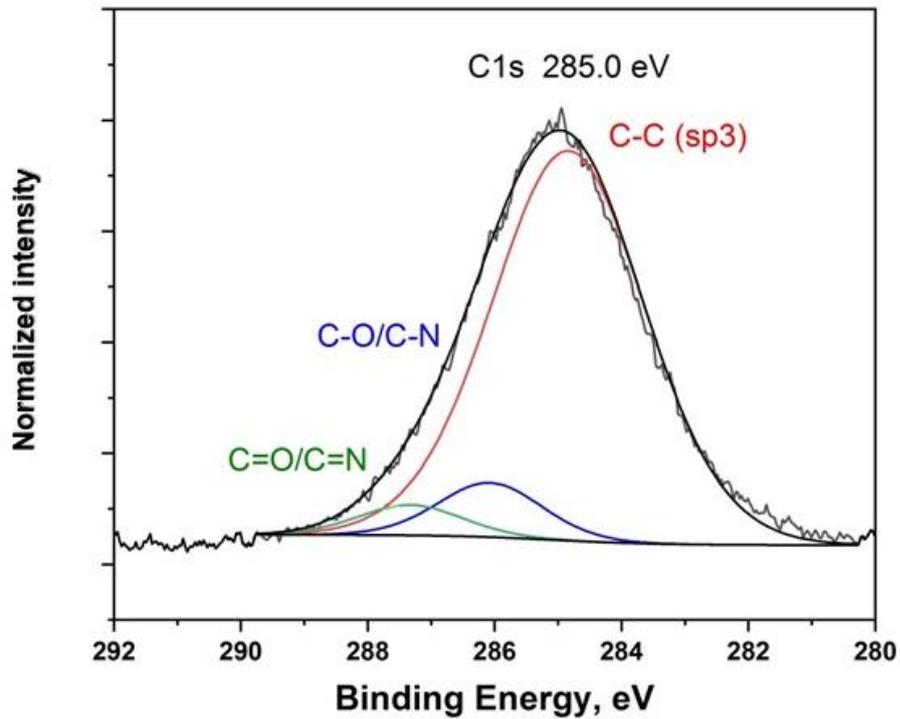


Рисунок 4.13 - РФЭС C 1s спектры одномодального образца ЭД-70БТ

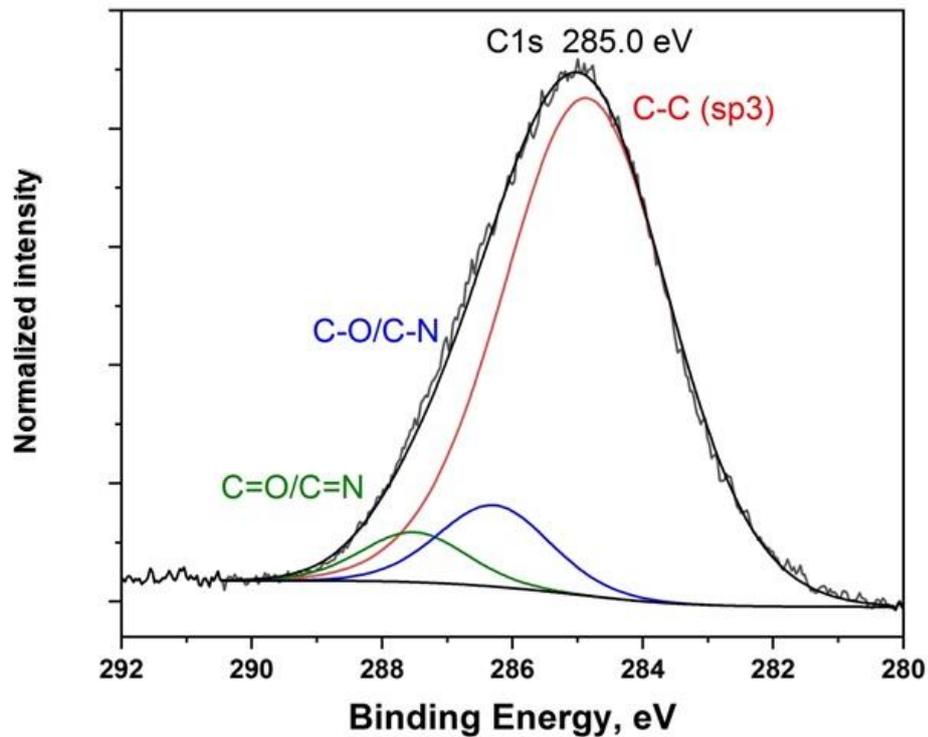


Рисунок 4.14 - РФЭС C 1s спектры тримодального образца ЭД-БТ_{фр.60}

Как видно на рисунках 4.13 и 4.14, спектры углерода одномодального ЭД-70БТ и тримодального ЭД-БТ_{фр.60} образцов имеют близкую форму и одинаковое

положение максимумов. Форма линий имеет практически симметричную гауссову форму, что характерно для углерода, находящегося в sp^3 гибридизации. Основной компонент с максимумом на энергии связи 285 эВ отвечает углероду в составе С-С связей. Доля данного компонента составляет практически 90%, что соответствует молекулярному состоянию углерода в композитах. При этом присутствуют также слабоинтенсивные компоненты со стороны высоких энергий связи отвечающие углероду в составе одинарных (С - О, С - N) и двойных связей (С = О, С = N) с кислородом и азотом, которые образуются при отверждении композита аминным отвердителем ПЭПА (см. параграф 1.4).

Таким образом, показано, что атомарная концентрация титана и бария в тримодальном композите ЭД-БТ_{фр.60} практически вдвое превышает их атомарную концентрацию в одномодальном композите ЭД-70БТ. Методом РФЭС также доказано, что тримодальная загрузка наполнителя увеличивает максимальную плотность упаковки наполнителя в композите, тем самым улучшая диэлектрические и физико-механические свойства выше рассчитанных.

Для сравнения свойств рассматриваемых композитов были сопоставлены физико-механические и технологические свойства рассматриваемых композитов. Полученные результаты приведены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Физико-механические, диэлектрические и технологические свойства композитов

№ п/п	Параметр	Композиционный материал	
		ЭД-70БТ	ЭД-БТ _{фр.60}
1	Диэлектрическая проницаемость измеренная, ϵ	11,3	18,9
2	Твердость по Шору Н, HD	91,3	92,4
3	Водопоглощение w, %	0,03	0,03
4	Усадка MS, %	0,2	0,2
5	Жизнеспособность T, мин	30	27

Анализ данных таблицы 4.14 показывает, что при тримодальной загрузке наполнителя в композите ЭД-БТ_{фр.60} твердость по Шору достигает значения 92,4 НД, что выше, чем твердость ЭД-70БТ. Данный факт является преимуществом при использовании данных материалов как конструкционных.

Значения таких параметров как водопоглощение и усадка остались неизменными, а жизнеспособность немного снизилась для композита ЭД-БТ_{фр.60}, что объясняется поэтапной загрузкой наполнителя при его изготовлении, однако, данного времени вполне достаточно для успешного изготовления деталей методом заливки в форму (минимальное время технологической заливки деталей сложной конфигурации составляет 10 мин).

Проведенный рентгеноструктурный анализ композиционных материалов разной модальности показал, что в тримодальном композите титанат бария находится как в тетрагональной, так и в кубической формах. Также использование тримодальных композиционных материалов снижает сумму главных макронапряжений в 3 раза относительно использования одномодальных композитов.

Микроскопическими исследованиями (SEM, АСМ) установлено, что в тримодальном образце ЭД-БТ_{фр.60} более упорядоченное распределение частиц наполнителя, что привело к улучшению рельефа поверхности материала.

Таким образом, сравнительным исследованием образцов композитов установлено, что атомарная концентрация титана и бария в тримодальном композите ЭД-БТ_{фр.60} практически вдвое превышает их атомарную концентрацию в одномодальном композите ЭД-70БТ. При сопоставимых значениях водопоглощения, усадки, жизнеспособности композитов с разной модальностью ЭД-70БТ и ЭД-БТ_{фр.60}, для тримодального композита значение твердости по Шору возрастает до 92,4 НД. При этом диэлектрическая проницаемость такого тримодального композита равна 18,9, что на 69,9 % больше, чем данный показатель одномодального композита.

4.4 Апробация разработанных композиционных материалов в производстве изделий

Одним из основных элементов радиоэлектронной аппаратуры являются широкополосные антенные устройства, которые представляют собой антенные решетки, состоящие из отдельных спиральных антенн, размещенных на общем основании.

Повысить чувствительность и точность широкополосных антенных устройств возможно улучшением радиотехнических характеристик самих спиральных антенн (коэффициента усиления (КУ), коэффициента стоячей волны по напряжению, коэффициента эллиптичности, диаграмм направленности и др.).

Основной деталью сверхширокополосной спиральной антенны является полусферический профилированный диэлектрический корпус, от диэлектрической проницаемости которого зависит широкополосность и способность обеспечивать радиотехнические характеристики в условиях эксплуатации.

Обычно для антенн, работающих в широкой полосе частот, используют материалы с низкой диэлектрической проницаемостью. В настоящее время на предприятии полусферический диэлектрический корпус изготавливается из пресс-материала УП-284С с диэлектрической проницаемостью 4,4. Однако в нижней части рабочего диапазона частот коэффициент усиления спиральных антенн с указанным корпусом недостаточно высокий по сравнению с областью более высоких частот, что является недостатком таких антенн.

Поэтому необходимо увеличить значения коэффициента усиления до 3 дБ и выше в нижней части рабочего диапазона частот (до 1,5 ГГц) полусферической спиральной антенны без увеличения ее габаритных и весовых характеристик.

Были рассмотрены различные варианты повышения коэффициента усиления в нижней части рабочего диапазона частот.

Наиболее оптимальным вариантом оказалась модификация корпуса антенны, заключающаяся в изготовлении корпуса антенны в виде плоских

кольцевых слоев из материалов с различной диэлектрической проницаемостью. Таким образом, предполагалось увеличить КУ за счет ступенчатого увеличения диэлектрической проницаемости материала корпуса по мере приближения от вершины антенны (от плоской спирали) к основанию антенны (к нижнему радиопоглощающему кольцу и к рефлектору полусферической спирали).

Для подтверждения данной гипотезы проведены расчеты антенны в среде электродинамического моделирования «ANSYS HFSS»⁶, рассмотрены различные варианты конструкции корпусов. Изменялось число слоев (от 1 до 4), варьировались значения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ материалов слоев. Изменялась высота слоев и их конструкция. Из всех прототипированных вариантов оценивалось оптимальное соотношение параметров.

Расчеты показали, что использование материалов с большой диэлектрической проницаемостью приводит к увеличению КУ в нижнем диапазоне частот антенны. Определена оптимальная конструкция антенны – трехслойный корпус, который приведен на рисунке 4.15. Параметры, такие как высота слоя и диэлектрическая проницаемость, трехслойного корпуса антенны приведены в таблице 4.15.

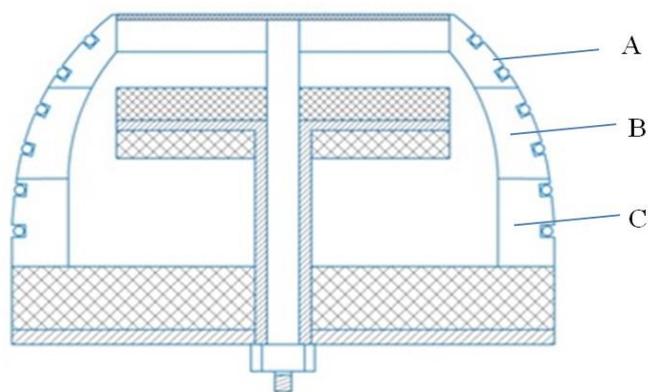


Рисунок 4.15 - Конструкция антенны
с трехслойным диэлектрическим корпусом:
А – слой № 1; В – слой № 2; С – слой № 3

⁶ Автор благодарит специалистов АО «ЦКБА» И.А. Боровика, Д.Д. Кохнюка и Г.Н. Кирносову за оказанную помощь в проведении расчетов антенны.

Таблица 4.15 – Параметры оптимальной конструкции антенны

Трехслойный диэлектрический корпус	Высота слоя t, мм	Диэлектрическая проницаемость, ϵ
Слой № 1	9	2,5
Слой № 2	7,5	6,4
Слой № 3	8,8	18,9

Как видно из данных таблицы 4.15, оптимальная конструкция антенны имеет следующие параметры: слой № 1 высотой 9 мм с диэлектрической проницаемостью 2,5; слой № 2 высотой 7,5 мм с диэлектрической проницаемостью 6,4; слой № 3 высотой 8,8 мм с диэлектрической проницаемостью 18,9. Слои материалов расположены от вершины антенны к ее основанию.

Задача по изготовлению данного корпуса оптимальной конструкции с заданными параметрами далеко нетривиальная, а, следовательно, традиционно используемые подходы и методы изготовления корпусных элементов не подходят.

Поэтому исследованные в данной работе композиционные материалы, детали из которых можно изготовить методом последовательной заливки в форму, по нашему мнению, подходят для решения таких сложных задач.

Для апробации предложенных материалов и технологии была спроектирована заливочная форма, в соответствии с техническими требованиями, учитывающими свойства нового композиционного материала⁷. Стоит отметить, что изготовлена она не по традиционной технологии - из металла, а с помощью аддитивных технологий - методом послойного синтеза по FDM-технологии [3]. Применение в технологических процессах форм, изготовленных данным методом послойного синтеза по FDM технологии подробно рассмотрено в работе [58].

⁷ Автор благодарит специалистов АО «ЦКБА» Д.В. Обуховского, К.А. Шуина, Г.В. Волкова за проектирование и изготовление заливочной формы.

Данная форма должна обеспечивать поэтапную заливку слоев, выдерживая заданные размеры. Наружный и внутренний контуры изготавливается с припуском под механическую обработку.

Форма представляет собой клиновую конструкцию, состоящую из обоймы, двух полуматриц, знака и комплекта пуансонов, обеспечивающих послойную заливку деталей (рисунок 4.16). Две полуматрицы обеспечивают хорошую разбираемость формы, также они имеют накопительные канавки, выполняющие роль уровня для заливки слоев, а также выхода воздуха и излишек материала. Обойма обеспечивает плотное смыкание по конусу двух полуматриц. Знак устанавливается в полуматрицы, и обеспечивает центрирование комплекта пуансонов. В свою очередь, комплект пуансонов обеспечивает вариативность высоты заливаемого слоя. В данном случае толщина слоёв регулируется вылетом одного из пуансонов.

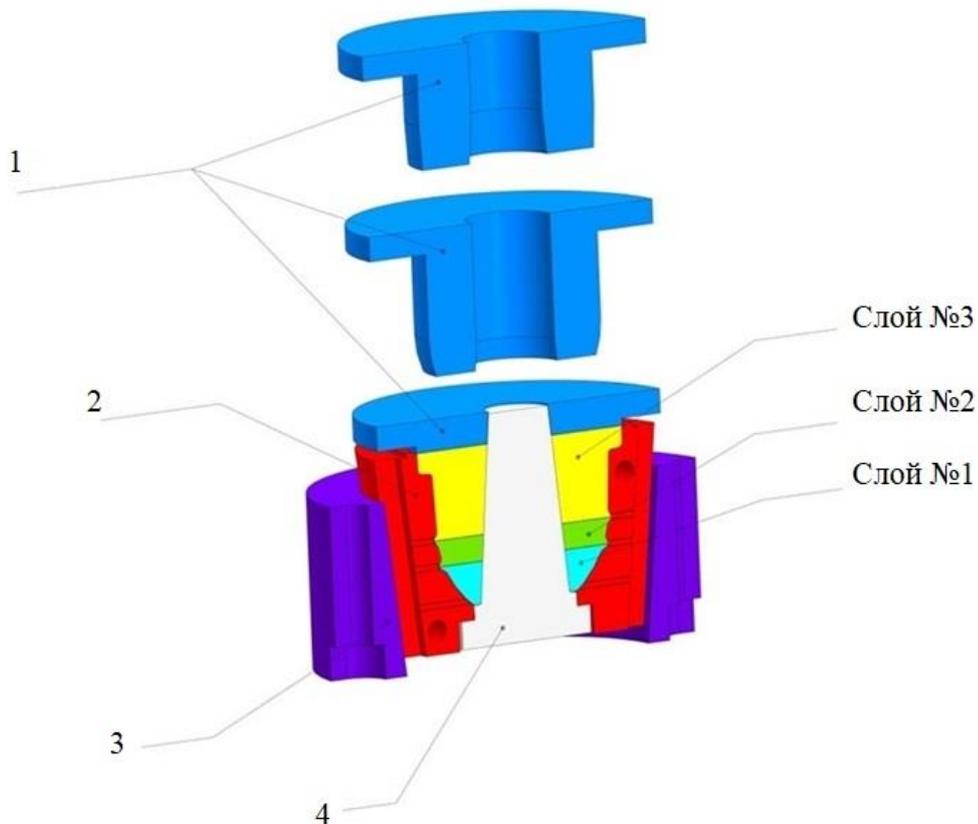


Рисунок 4.16 - Форма для заливки корпусного элемента:

1 – комплект пуансонов; 2 – полуматрица; 3 – обойма; 4 – знак

Для изготовления формы был выбран филамент ABS-пластика. Данный пластик частично реполимеризуется под воздействием ацетона (становится вязким, практически жидким), что в дальнейшем позволяет получить гладкие поверхности формы. Обработка ацетоном также позволяет облегчить съем детали после заливки, поскольку стираются (разглаживаются) неровности поверхности.

Основные параметры печати, влияющие на прочность формы:

- количество периметров - 4 (количество проходов слоем полимера при получении внешнего и внутреннего контура детали);
- плотность заполнения - не менее 50 %;
- скорость печати - не более 50 мм/сек.

В таблице 4.16 приведено время печати деталей.

Таблица 4.16 - Время печати деталей

Наименование детали	Время печати
Полуматрица 1	5 часов
Полуматрица 2	5 часов
Обойма	8 часов 24 мин
Знак	1 час 54 мин
Пуансон 1	5 часов 6 мин
Пуансон 2	4 часа 39 мин
Пуансон 3	2 часа 30 мин

Следует отметить, что технология прототипирования технологической оснастки существенно позволила повысить эффективность конструкторско-технологической подготовки производства и сократить затраты на производство деталей при проведении научно-исследовательской работы.

В рамках решения данной задачи была проведена экспериментальная работа по определению композиционного состава с малой диэлектрической проницаемостью для изготовления слоя № 1.

Для изготовления композиционных материалов в ряде случаев используют в качестве наполнителя полые микросферы для получения композитов с низкими плотностью и диэлектрической проницаемостью [52, 60]. Наиболее распространенными в производстве изделий радиотехнического назначения являются стеклянные микросферы [43, 44]. Они сочетают в себе хорошие прочностные свойства и малые диэлектрические характеристики. Основные характеристики стеклянных полых микросфер марки МС-ВП-А9 производства НПО «Стеклопластик» приведены в таблице 4.17 [81].

Таблица 4.17 – Характеристики микросфер стеклянных полых марки МС-ВП-А9

Наименование показателей	Значение [81]	Результат испытания партии № 15
Внешний вид	Сыпучий порошок белого или светло-зеленого цвета	Порошок белого цвета
Плотность, г/см ³	0,21-0,25	0,22
Прочность на гидростатическое сжатие (10 % уровень разрушения), кг/см ² , не менее	30	32
Коэффициент заполнения объема, %, не менее	55	61
Влажность, масс. доля, %, не более	0,5	0,3
Массовая доля аггрета АГМ-9, %	0,15-0,35	0,23
Средний размер частиц, мкм	70-120	Соответствует
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ГГц, ε	1,1-1,4	1,1

Поэтому с целью определения подходящего состава для слоя № 1 корпусного элемента антенны был применен также методологический подход, что и описанный в параграфе 3.3.

Для этого изготавливалось несколько составов на основе жидкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с различным наполнением полых микросфер, диапазон значений содержания которых предварительно рассчитан. Составы материалов представлены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Составы композиционных материалов и их диэлектрические проницаемости

№ п/п	Состав композиционного материала, % масс.	Диэлектрическая проницаемость расчетная, ϵ	Диэлектрическая проницаемость измеренная, ϵ
1	ЭД-20 + ПЭПА + 5 МС	2,95	2,73
2	ЭД-20 + ПЭПА + 5,5 МС	2,87	2,67
3	ЭД-20 + ПЭПА + 6 МС	2,83	2,51
4	ЭД-20 + ПЭПА + 6,5 МС	2,76	2,46
5	ЭД-20 + ПЭПА + 7 МС	2,71	2,41
6	ЭД-20 + ПЭПА + 7,5 МС	2,66	2,37
7	ЭД-20 + ПЭПА + 10 МС	2,44	2,25

В соответствии с расчетными данными (таблица 4.15) для изготовления слоя № 1 требуется материал с диэлектрической проницаемостью равной 2,5. Такое значение имеет состав 3, который содержит 6 % масс полых стеклянных микросфер (таблица 4.18). Состав представляет собой гомогенную массу с отличной текучестью, жизнеспособностью. На рисунке 4.17 представлено SEM изображение композита состава 3 (таблица 4.18). Показано, что стеклянные микросферы достаточно равномерно распределены в материале, что в дальнейшем обеспечит равномерность и стабильность свойств конечного изделия.

Исходя из полученных результатов, для изготовления слоя № 1 корпусного элемента был выбран материал на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20, наполненный 6 % масс. стеклянными полыми микросферами.

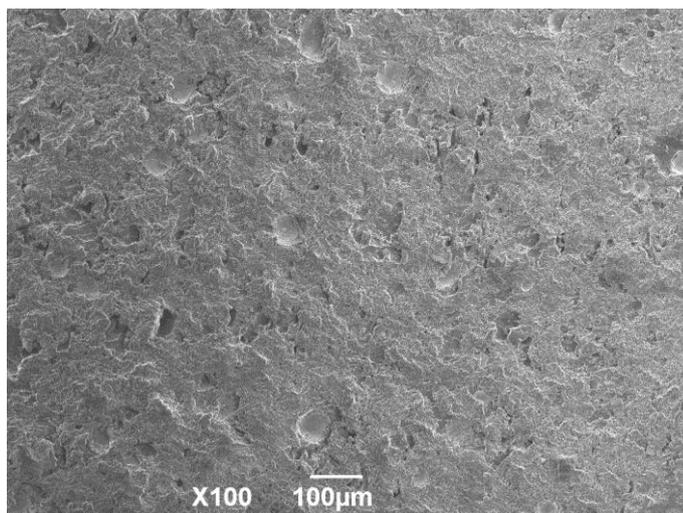


Рисунок 4.17 – SEM изображение композиционного материала состава 3 (таблица 4.18)

В соответствии с расчетными данными (таблица 4.15) для изготовления слоя № 2 требуется материал с диэлектрической проницаемостью равной 6,4. Такое значение имеет композит ЭД-35БТ (таблица 3.7), исследованный в п.3.3.

Для изготовления слоя № 3 требуется материал со значением проницаемости 18,9. Таким значением обладает тримодальный композит ЭД-БТ_{фр.60}, исследованный в п. 4.2-4.3.

Таким образом, были подобраны составы композиционных материалов с требуемыми параметрами по диэлектрической проницаемости.

Стоит отметить, что композиционные материалы для изготовления всех трех слоев в качестве основы имеют смолу ЭД-20, что при заливке даст хорошую адгезию между слоями.

Далее методом послойной заливки были изготовлены корпусные элементы из композиционных диэлектрических материалов, представлены на рисунке 4.18.

На рисунке 4.19 представлен корпус антенны в разрезе.

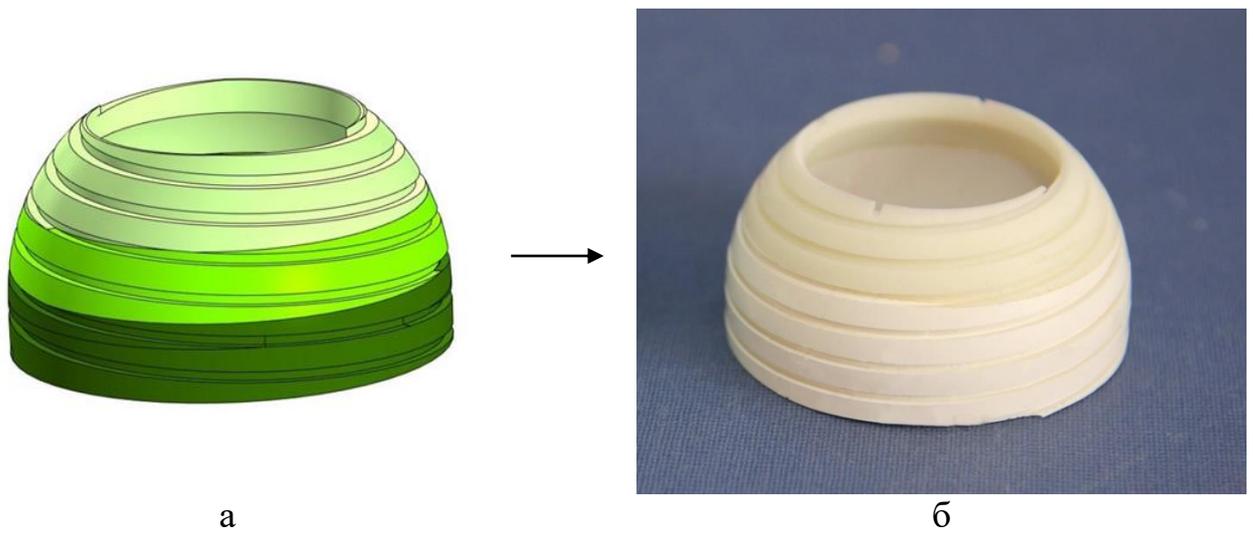


Рисунок 4.18 – Трехслойный корпусной элемент антенны:

а) 3D – модель;

б) корпусной элемент, изготовленный из композиционных материалов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы методом послойной заливки



Рисунок 4.19 – Разрез трехслойного корпусного элемента, изготовленного из композиционных материалов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы

Результаты электродинамического расчета выигрыша КУ антенны с смоделированным трехслойным корпусом антенны приведены в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Результаты электродинамического расчета антенны с трехслойным корпусным элементом

	Частота, ГГц						
	0,7	0,8	0,9	1,1	1,5	2	3
Увеличение КУ по отношению к штатной модели антенны, дБ	5,00	5,09	3,47	1,61	-0,04	0,36	0,57

' «-» уменьшение КУ

Как видно из данных таблицы 4.19, по результатам электродинамических расчетов выигрыш КУ антенн происходит в требуемом диапазоне частот - от 0,7 ГГц до 1,1 ГГц. Расчетный выигрыш КУ может достигать 5 дБ при использовании трехслойного корпуса.

Изготовленные трехслойные корпуса последовательно устанавливались вместо монокорпуса из пресс-материала УП-284С (условно штатного) на антенну и измерялись отличия уровней сигнала КУ в минимуме эллипса поляризации антенны от штатной антенны. Данные экспериментальных измерений приведены в таблице 4.20.

Таблица 4.20 – Результаты экспериментальных измерений антенны с трехслойным корпусным элементом

	Частота, ГГц						
	0,7	0,8	0,9	1,1	1,5	2	3
Увеличение КУ по отношению к штатной модели антенны, дБ	3,5	4,7	2,7	0,6	-0,02	0,4	0,5

Измеренные значения выигрыша КУ представлены на рисунке 4.20.

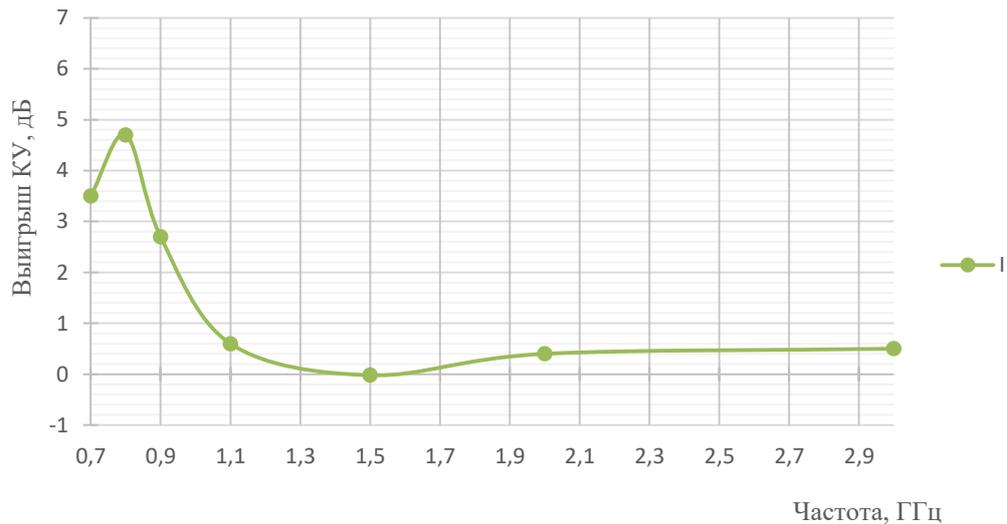


Рисунок 4.20 – Выигрыш КУ антенн с трехслойным корпусным элементом

Как видно на рисунке 4.20 заметное увеличение КУ антенны по сравнению с КУ штатной антенны из монокорпуса происходит на частотах от 0,7 ГГц до 1,1 ГГц. Максимальный выигрыш КУ антенны с трехслойным корпусом достигает 4,7 дБ на частоте 0,8 ГГц.

При этом КСВН экспериментальной и штатной антенн в рабочем диапазоне частот не превышает 2,5.

Таким образом, благодаря использованию композиционных диэлектрических материалов удалось решить поставленную задачу и получить увеличение КУ антенны до 4,7 дБ (при минимально необходимых 3 дБ) в нижней части рабочего диапазона частот полусферической спиральной антенны без увеличения ее габаритных и весовых характеристик.

Стоит отметить, что данный подход к разработке сверхширокополосной спиральной антенны и применение данных композиционных диэлектрических материалов не только привело к увеличению КУ в области нижних частот, но и расширил вниз рабочий диапазон антенны на 300 МГц (до 0,7 ГГц). Кроме того, у такой антенны коэффициент перекрытия рабочего диапазона частот 26, в то время как у штатной – 18.

Таким образом, применение разработанных композиционных материалов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы для изготовления корпусов антенн позволяет расширить рабочий диапазон частот антенных устройств, а также увеличить их чувствительность при ограничении массогабаритных характеристик, что обеспечит технический задел для создания перспективных изделий радиоэлектронного назначения.

4.5 Выводы по главе 4

1. Показано, что размер частиц наполнителя титаната бария составляет от 1 до 5 мкм, при этом мода составляет 2,17 мкм. Данными рентгеноструктурного анализа установлено, что наполнитель - титанат бария находится только в тетрагональной форме и сателлитные фазы отсутствуют.

2. Проведенный рентгеноструктурный анализ композиционных материалов разной модальности показал, что в тримодальном композите титанат бария находится как в тетрагональной, так и в кубической формах. Использование тримодальных композиционных материалов снижает сумму главных макронапряжений в 3 раза относительно использования одномодальных композитов.

3. Микроскопическими исследованиями (SEM, АСМ) установлено, что тримодальная загрузка наполнителя композита приводит к улучшению рельефа, более упорядоченному распределению частиц наполнителя.

4. Методом РФЭС установлено, что атомарная концентрация титана и бария в тримодальном композите ЭД-БТ_{фр.60} практически вдвое превышает их атомарные концентрации в одномодальном композите ЭД-70БТ.

5. Показано, что при близких значениях водопоглощения, усадки, жизнеспособности композитов с разной модальностью ЭД-70БТ и ЭД-БТ_{фр.60}, для тримодального композита значение твердости по Шору возрастает до 92,4 НД. При этом диэлектрическая проницаемость такого тримодального композита на 69,9 % больше, чем данный показатель одномодального композита.

6. Показано, что среди серии тримодальных композиций наилучшим материалом является материал, наполненный 70 % масс. титанатом бария фракциями разной дисперсности $(1 - 5) \text{ мкм} \div (0,7 - 0,9) \text{ мкм} \div (0,1 - 0,3) \text{ мкм}$ в соотношении $60 \div 30 \div 10$. Диэлектрическая проницаемость этого состава равна 18,9. При этом твердость такого композита - 92,4 НД, полимеризационная усадка составляет 0,2 %, показатель водопоглощения равен 0,03 %.

7. Применение композиционных материалов на основе эпоксидно-диановой смолы для изготовления полусферической спиральной антенны привело к увеличению КУ антенны до 4,7 дБ в нижней части рабочего диапазона частот, а также расширению вниз рабочего диапазона антенны на 300 МГц (до 0,7 ГГц) без увеличения ее габаритных и весовых характеристик. Кроме того, у такой антенны коэффициент перекрытия рабочего диапазона частот 26.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы композиты на основе высокоплавкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-8, наполненные соединениями титана. Экспериментально установлено, что при наполнении 35 % масс. титанатом бария такого композита достигаются максимальные значения диэлектрической проницаемости до 7,9, показателя твердости до 88 НД, что соответственно на 79,5 % и на 10 % выше, чем аналогичные показатели ненаполненного штатного пресс-материала УП-284С. При этом полимеризационная усадка составляет 0,1 %, показатель водопоглощения равен 0,07 %.

2. Исследованы композиты на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-20, наполненные соединениями титана. Экспериментально установлено, что при наполнении 70 % масс. титанатом бария такого композита достигаются максимальные значения диэлектрической проницаемости до 11,3, показателя твердости до 91,3 НД, что соответственно на 157 % и на 14 % выше, чем аналогичные показатели ненаполненного штатного пресс-материала УП-284С. При этом полимеризационная усадка составляет 0,2 %, показатель водопоглощения равен 0,03 %.

3. Установлено, что перспективными диэлектрическими материалами являются композиты на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы с загрузкой наполнителя титаната бария фракциями разной дисперсности. Показано, что тримодальная загрузка такого наполнителя увеличивает первоначальную связность 0-3, вследствие более упорядоченного распределения частиц наполнителя в структуре композита, а диэлектрическая проницаемость такого композита увеличивается, в зависимости от степени дисперсности частиц, от 15,3 до 18,9.

4. Рентгеноструктурным анализом показано, что в тримодальном композиционном материале положения рефлексов на дифрактограммах смещены в сторону больших углов и уменьшены межплоскостные расстояния

кристаллической решетки относительно одномодального композита, а титанат бария находится как в тетрагональной, так и в кубической формах.

5. Методом РФЭС установлено, что в тримодальном композите с наполнителем титанатом бария атомарная концентрация титана и бария в два раза выше по сравнению с одномодальным композитом, что обеспечивает значительное повышение диэлектрической проницаемости материала.

6. Установлено, что замена одномодальной загрузки композита наполнителем на тримодальную обеспечивает уменьшение величины макронапряжений в три раза от 61,9 МПа до 22,3 МПа, что может повышать эксплуатационную надежность изделий из таких материалов.

7. Среди серии тримодальных композиций наилучшим материалом является материал на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-20, наполненный 70 % масс. титанатом бария фракциями разной дисперсности (1 – 5) мкм ÷ (0,7 – 0,9) мкм ÷ (0,1 – 0,3) мкм в соотношении 60 ÷ 30 ÷ 10. Диэлектрическая проницаемость этого состава равна 18,9. При этом твердость такого композита - 92,4 НД, полимеризационная усадка составляет 0,2 %, показатель водопоглощения равен 0,03 %.

8. Применение разработанных композиционных материалов на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 для изготовления полусферической спиральной антенны привело к увеличению КУ антенны до 4,7 дБ в нижней части рабочего диапазона частот, а также расширению вниз рабочего диапазона антенны на 300 МГц (до 0,7 ГГц) без увеличения ее габаритных и весовых характеристик. Кроме того, у такой антенны коэффициент перекрытия рабочего диапазона частот 26, в то время как у штатной – 18.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность и благодарность своему научному руководителю Заслуженному работнику высшей школы РФ, доктору технических наук, профессору Евгению Николаевичу Еремину за неоценимую помощь в подготовке диссертации.

Автор искренне благодарен за содействие в выполнении данной работы коллективам сектора новых материалов и технологий, конструкторской бригады, отдела антенн и СВЧ-устройств, цеха по переработке пластмасс АО «ЦКБА», кафедры «Машиностроение и материаловедение» ОмГТУ, лаборатории физики наноматериалов для химических источников тока ОНЦ СО РАН, лаборатории РФА ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, НОРЦ ОмГТУ, а также всем соавторам публикаций.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Анализ климатической стойкости модифицированных эпоксидных полимеров в условиях умеренно-континентального климата / Т. А. Низина, Д. Р. Низин, Д. А. Артамонов, Н. С. Канаева, Ю. А. Ланкина // Эксперт: теория и практика. – 2020. – № 1 (4). – С. 33–42.
2. Антифрикционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного твердосмазочными частицами / С. В. Панин, Л. А. Корниенко, Н. Суантьук, Л. Р. Иванова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 6/2. – С. 211–215.
3. Антонова, В. С. Аддитивные технологии / В. С. Антонова, И. И. Осовская. – Санкт-Петербург : ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 30 с.
4. Берлин, А. А. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов (обзор) / А. А. Берлин, Л. К. Пахомова // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1990. – Т. 32, № 7. – С. 1347-1382.
5. Бобылев, В. А. Отвердители эпоксидных смол / В. А. Бобылев // Композитный мир. – 2006. – № 4. – С. 20-24.
6. Брагинский, В. А. Прессование / В. А. Брагинский. – 2-е изд., перераб. – Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1979. – 175 с.
7. Вершинин, В. И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента : учеб пособие / В. И. Вершинин, Н. В. Перцев, Ом. гос. ун-т. им. Ф. М. Достоевского. – Омск : Изд-во ОмГУ, 2005. – 215 с. ISBN 5-7779-0593-5.
8. Влияние титаната бария на диэлектрическую проницаемость эпоксидного пресс-материала / К. Г. Кукушина, Е. Н. Еремин, Н. М. Тищенко, Д. Д. Кохнюк // СВЧ- техника и телекоммуникационные технологии. – 2021. – № 3. – С. 205–206.
9. Влияние титаната бария на электрофизические характеристики терморезистивного материала / К. Г. Кукушина, Е. Н. Еремин, Н. М. Тищенко, Д. Д. Кохнюк // Инфокоммуникационные и радиоэлектронные технологии. – 2021. – Т. 4, № 4. – С. 301–307.

10. Володько, К. Л. Расчет диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе статических смесей диэлектриков / К. Л. Володько, А. С. Ястребов // Проектирование и технология электронных средств. – 2003. – № 3. – С. 38-39.

11. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : приложение / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – Москва : Металлургия, 1970. – 107 с.

12. ГОСТ 10587-84 Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия : утв. и введ. в действие Постановлением Гос. комитета СССР по стандартам от 6 февр. 1984 г. № 417 : дата введ. 1985-01-01 / разработ. Мин-вом химич. пром-сти СССР. – Москва : Изд-во стандартов, 1989. – 20 с.

13. ГОСТ 12015-66. Пластмассы. Изготовление образцов для испытаний из реактопластов. Общие требования : утв. и введ. в действие Постановлением Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР от 25 апр. 1966 г. : дата введ. 1967-01-01 / разработ. Мин-вом химич. пром-сти СССР. – Москва : Изд-во стандартов, 1988. – 7 с.

14. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы) : утв. и введ. в действие Постановлением Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР от 17 дек. 1969 г. № 1365 : дата введ. 1970-01-07. – Москва : Изд-во стандартов, 1978. – 24 с.

15. ГОСТ 21515-76 Материалы диэлектрические. Термины и определения : утв. и введ. в действие Постановлением Гос. комитета стандартов Совета Министров СССР от 29 янв. 1976 г. № 250 : дата введ. 1977-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1977. – 14 с.

16. ГОСТ 24621-2015 (ISO 868:2003) Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору) : утв. и введ. в действие Приказом Федер. агентства по техн. регулированию и метрологии от 20 нояб. 2015 г. № 1936-ст : дата введ. 2017-01-01 / подгот. Федер. гос. унитарным предприятием «Всерос. науч.-исслед. ин-т стандартизации материалов и технологий». – Москва : Стандартиформ, 2016. – 11 с.

17. ГОСТ 34206-2017 (ISO 2577:2007) Пластмассы. Метод определения усадки терморезистивных материалов : : утв. и введ. в действие Приказом Федер. агентства по техн. регулированию и метрологии от 7 сент. 2017 г. № 1029-ст : дата введ. 2018-07-01 / подгот. Автономной некоммерческой организацией «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов, АО «Институт пластмасс». – Москва : Стандартинформ, 2017. – 12 с.

18. ГОСТ 4650-2014 (ISO 62:2008) Пластмассы. Методы определения водопоглощения : утв. и введ. в действие Приказом Федер. агентства по техн. регулированию и метрологии от 29 мая 2014 г. № 466-ст : дата введ. 2015-03-01 / подгот. Объединением юридических лиц «Союз производителей композитов», ОАО «Ин-т пластических масс им. Г. С. Петрова». – Москва : Стандартинформ, 2014. – 20 с.

19. ГОСТ 52002-2003 Электротехника. Термины и определения основных понятий : утв. и введ. в действие Постановлением Госстандарта России от 9 янв. 2003 г. № 3-ст : дата введ. 2003-07-01 / разработ. Кафедрой теоретич. основ электротехники Моск. энергетич. ин-та. – Москва : Изд-во стандартов, 2003. – 56 с.

20. Еремин, Н. Н. Неорганическая кристаллохимия. Кн. 1. Фундаментальные основы и понятия : учеб. пособие / Н. Н. Еремин, Т. А. Еремина. – Москва : КДУ, 2018. – 394 с. – ISBN 978-5-91304-763-2.

21. Еремин, Н. Н. Отдельные главы структурной химии / Н. Н. Еремин, Т. А. Еремина, Е. И. Марченко. – Москва : КДУ, 2018. – 263 с. – ISBN 978-5-79-13-1078-1.

22. Исследование механических и адгезионных свойств композиционных материалов на основе эпоксидной смолы и силикатных наполнителей / И. И. Злотников, О. И. Проневич, А. И. Кравченко, И. В. Захаров // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П. О. Сухого. – 2020. – № 2 (81). – С. 46–51.

23. Иржак, В. И. Химическая физика отверждения олигомеров : моногр. / В. И. Иржак, С. М. Межиковский ; отв. ред. А. Е. Чалых. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Юрайт, 2019. – 276 с. – ISBN 978-5-534-09414-5.

24. Иржак, В. И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты / В. И. Иржак. – Черноголовка: Ред.-изд. отд. ИПХФ РАН, 2021. – 319 с. – ISBN 978-5-91845-079-6.

25. Исследование влияния дисперсности функциональных частиц карбонильного железа на радиопоглощающие характеристики композита на их основе / И. Д. Краев, В. А. Говоров, В. В. Широков, К. А. Шашкеев // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 1 (46). – С. 51–60.

26. Исследование возможности повышения радиопоглощающих свойств материалов / К. Г. Кукушина, Т. Н. Филатова, О. Н. Бакланова [и др.] // СВЧ электроника. 75 лет развития : тез. докл. науч.-техн. конф. (Фрязино, 15–16 мая 2018 г.). – Фрязино : АО «НПП «Исток» им. Шокина», 2018. – С. 89–90.

27. Исследование диэлектрических свойств композиционного материала на основе полиметилсилоксана (ПМС) с добавлением порошка титаната бария $BaTiO_3$ / Д. А. Овсов, Е. В. Соловьев, К. А. Строганов, Е. С. Сучков // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2016. – Т. 1. – С. 73–78.

28. Исследование диэлектрических свойств композиционных материалов / А. С. Сивак, С. Г. Калганова, Ю. А. Кадыкова, Т. П. Чермашенцева // Вопросы электротехнологии. – 2021. – № 4 (33). – С. 23–28.

29. Каблов, Е. Н. Клеи и материалы на их основе для ремонта конструкций авиационной техники / Е. Н. Каблов, В. Т. Минаков, Л. И. Аниховская // Авиационные материалы и технологии. – 2002. – № 1. – С. 61–65.

30. Каблов, Е. Н. Материалы нового поколения - основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России / Е. Н. Каблов // Интеллект и технологии. – 2016. – № 2 (14). – С. 42–46.

31. Каблов, Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / Е. Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № S. – С. 7–17.

32. Каблов, Е. Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России : сб. науч.-информ. материалов / Е. Н. Каблов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Изд-во Всерос. ин-та авиац. материалов, 2015. – 719 с. – ISBN 978-5-905217-07-4.
33. Кацнельсон, М. Ю. Пластические массы: свойства и применение : справ. / М. Ю. Кацнельсон, Г. А. Балаев. – Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1978. – 383 с.
34. Композиционные материалы в машиностроении / Ю. Л. Пилиповский, Т. В. Грудина, А. Б. Сапожникова [и др.]. – Киев : Тэхника, 1990. – 141 с. – ISBN 5-335-00413-4.
35. Корякова, З. В. Керамические материалы в СВЧ-технике / З. В. Корякова // Компоненты и технологии. – 2011. – № 5 (118). – С. 184–186.
36. Кочнова, З. А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З. А. Кочнова, Е. С. Жаворонок, А. Е. Чалых. – Москва : ООО «Пэйнт Медиа», 2014. – 200 с. – ISBN 5-902904-03-X.
37. Крыжановский, В. К. Прикладная физика полимерных материалов / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов ; С.-Петербур. гос. технол. ин-т (техн. ун-т). – Санкт-Петербург : Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2001. – 261 с. – ISBN 5-230-09639.
38. Ксантос, М. Функциональные наполнители для пластмасс : моногр. / М. Ксантос ; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2010. – 462 с. – ISBN 978-5-91703-016-6.
39. Микроволновые диэлектрические материалы производства ОАО «Магнетон» / А. И. Фирсенков, А. Ю. Канивец, Т. С. Касаткина [и др.] // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2015. – Т. 2. – С. 55–59.
40. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. Научные основы и технологии / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2010. – 820 с. – ISBN 978-5-91703-003-6.
41. Мухаметов, Р. Р. Терморреактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) / Р. Р. Мухаметов, А. П. Петрова // Авиационные материалы и технологии. – 2019. – № 3 (56). – С. 48–58.

42. Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина » : сайт. – URL: <https://obninsk.catalogy.ru/firms/www.technologiya.ru.htm> (дата обращения: 15.12. 2023).

43. Орешко, В. В. Синтактные пены с задаваемыми характеристиками. Перспективные материалы сверхбыстродействующих компонентов и устройств радиоэлектронной аппаратуры, систем связи / В. В. Орешко // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо 2017) : материалы 27 Междунар. конф. (Севастополь, 10–16 сент.2017 г.). – Севастополь : Изд-во Севастопольского гос. ун-та. – Т. 1. – С. 34–44.

44. Орлова, Л. В. Микросферы прессовочного типа / Л. В. Орлова, И. В. Шахов, В. С. Шульгина // Пластические массы. – 1972. – № 4. – С. 35 – 36.

45. Основные компоненты, входящие в состав отечественных эпоксидных клеев (обзор). Ч. I / А. П. Петрова, А. Ю. Исаев, О. И. Смирнов, А. С. Емельянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – № 3. – С. 2–13.

46. ОСТ 4Г 0.054.210-83. Отраслевой стандарт. Склеивание металлических и неметаллических материалов : утв. и введ. в действие Директивным письмом от 6 июля 1983 г. № 017-107/К/1635 : дата введ. 1985-01-01. – Минск : БелГИСС, 1993. – 189 с.

47. Павлычева, Е. А. Разработка полимерного композиционного диэлектрического материала на основе эпоксидиановой смолы / Е. А. Павлычева // Инженерный вестник Дона. – 2020. – № 8. – С. 1–10.

48. Панова, Т. В. Практическое применение методов рентгеноструктурного анализа : практикум / Т. В. Панова ; Ом. гос. ун-т им. Ф. М. Достоевского. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2018. – 103 с. – ISBN 978-5-7779-2217-5.

49. Патент № 2293406 Российская Федерация, МПК Н01Q 1/36. Антенный элемент и способ его изготовления : № 2005111490/09 : заявл. 18.04.2005 : опубл. 10.02.2007 / Л. А. Короткова, Г. В. Коробейников, Н. В. Зайцева ; заявитель ФГУП «Центральное конструкторское бюро автоматики». – 7 с.

50. Патент № 2307432 Российская Федерация, МПК Н01Q 15/08, Н01В 3/40. Композиционный диэлектрический материал и антенная линза из этого

материала: № 2005128574/09 : заявл. 13.09.2005 : опубл. 27.03.2007 / Т. А. Перлина, О. И. Кудрин, Н. В. Зайцева ; заявитель ФГУП «Центральное конструкторское бюро автоматики». – 6 с.

51. Паршин, В. В. Исследование диэлектрических свойств современных керамических материалов в миллиметровом диапазоне / В. В. Паршин, Е. А. Серов, П. В. Ершова // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2017. – Т. 1. – С. 418–422.

52. Петриленкова, Е. Б. Пеноматериалы на основе полимерных связующих и полых микросфер / Е. Б. Петриленкова, Е. М. Филяков, Т. В. Красникова // Пластические массы. – 1974. – № 10. – С. 40–43.

53. Петрова, Г. Н. Влияние технологии переработки на физико-механические свойства термопластичных материалов на основе полиамида и поликарбоната / Г. Н. Петрова, М. М. Платонов, С. А. Ларионов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 8. – С. 32–37.

54. Петрова, Л. Г. Электротехнические материалы : учеб. пособие / Л. Г. Петрова, М. А. Потапов, О.В. Чудина ; Моск. автомобильно-дорожный ин-т. – Москва : Изд-во МАДИ, 2008. – 198 с.

55. Полимерные композиционные материалы / С. Л. Баженов, А. А. Берлин, А. А. Кульков, В. Г. Ошмян. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 352 с. – ISBN 978-5-91559-045-7.

56. Получение композиций с заданным набором физико-механических свойств с использованием трех управляющих параметров / С. А. Бочкарева, Н. Ю. Гришаева, Б. А. Люкшин, И. Л. Панов, С. В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2020. – Т. 23, № 4. – С. 43-50.

57. Поплавко, Ю. М. Физика диэлектриков : учеб. пособие для вузов / Ю. М. Поплавко. – Киев : Вища школа, 1980. – 398 с.

58. Применение аддитивных технологий для изготовления технологической оснастки / К. А. Шуин, К. Г. Кукушина, М. А. Федорова [и др.] // Обмен опытом в области создания сверхширокополосных радиоэлектронных систем : материалы

VIII Всерос. науч.-техн. конф. (Омск, 11 авг. 2020 г.) / Ом. гос. техн. ун-т. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2020. – С. 241–246. – 1 CD-ROM.

59. Производство изделий из полимерных материалов : учеб. пособие / В. К. Крыжановский, М. Л. Кербер, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко. – Санкт-Петербург : Профессия, 2008. – 464 с. – ISBN 978-5-93913-064-6.

60. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И. Г. Гуртовник, В. И. Соколов, Н. Н. Трофимов, С. Г. Шалгунов. – Москва : Мир, 2002. – 368 с. – ISBN 5-03-003541-9.

61. Рез, И. С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. – Москва : Радио и связь, 1989. – 288 с. – ISBN 5-256-00235-X.

62. Свойства композиционных материалов, состоящих из эпоксидно-диановой смолы и титаната бария / Е. Н. Еремин, К. Г. Кукушина, Е. А. Рогачев, Н. М. Тищенко // Ползуновский вестник. – 2023. – № 1. – С. 223–229.

63. Свойства композиционных полимерных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированных нитридом бора / С. Н. Горбачева, И. Ю. Горбунова, С. В. Антонов, М. Л. Кербер // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 11. – С. 35-36.

64. Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы: справ. / под ред. И. В. Горынина, А. С. Орыщенко. – Санкт-Петербург: Профessional, 2014. – 916 с. – ISBN 978-5-91259-081-8.

65. Солошенко, Н. Всегда ли нужна миниатюризация керамических конденсаторов / Н. Солошенко // Компоненты и технологии. – 2020. – № 6. – С. 40–43.

66. Справочник по композиционным материалам : в 2 кн. / под. ред. Дж. Любина ; пер. с англ. под ред. Б. Э. Геллера. – Москва : Машиностроение, 1988. – Кн. 1. – 446 с. – ISBN 5-217-00225-5.

67. Справочник по электротехническим материалам : в 3 т. / под ред. Ю. В. Корицкого. – Москва : Энергоатомиздат, 1987. – Т. 2. – 464 с.

68. Степаненко, Е. В. Получение и свойства эпоксидных композитов, наполненных диоксидом кремния и диоксидом титана / Е. В. Степаненко, Р. И. Лыга, В. М. Михальчук // Донецкие чтения 2018: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности : материалы III Междунар. науч. конф. (Донецк, 25 окт. 2018 г.) / Донецкий нац. ун-т. – Донецк : Изд-во ДонНУ, 2018. – Т. 2. – С. 132–134.

69. Стратегия развития электронной промышленности Российской Федерации на период до 2030 года, утв. распоряжением Правительства Российской Федерации № 20-р. – URL:

<https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/73340483/?ysclid=ltxuw9egsb906863123> (дата обращения: 15.12.2023).

70. Тареев, Б. Л. Физика диэлектрических материалов / Б. Л. Тареев. – Москва : Энергия, 1973. – 328 с.

71. Технические свойства полимерных материалов : учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановская. – Санкт-Петербург : Профессия, 2003. – 240 с. – ISBN 5-93913-051-8.

72. Технология полимерных материалов : учеб. пособие / под общ. ред. В. К. Крыжановского. – Санкт-Петербург : Профессия, 2008. – 533 с. – ISBN 978-5-93913-152-0.

73. Толкачева, А. С. Технология керамики для материалов электронной промышленности : учеб. пособие : в 2 ч. / А. С. Толкачева, И. А. Павлова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. – Ч. 1. – 124 с. – ISBN 978-5-7996-2683-9.

74. Томилин, В. И. Физическое материаловедение. Ч. 1. Пассивные диэлектрики: учеб. пособие / В. И. Томилин, Н. П. Томилина, В. А. Бахтина ; Сиб. Федер. ун-т. – Красноярск : Изд-во СФУ, 2012. – 256 с. – 1 CD-ROM. – ISBN 978-5-7638-2563-3.

75. ТУ 20.59.59-057-48591565-2018. Барий титанат для конденсаторов. Технические условия / НПФ «Люминофор». – Ставрополь, 2018. – 21 с.

76. ТУ 2413-357-00203447-99. Полиэтиленполиамины. Технические условия / Союзхимпласт. – Москва, 1999. – 27 с.

77. ТУ 301-10-020-90. Двуокись титана марки РК. Технические условия / ЧЛКЗ. – Челябинск, 1990. – 25 с.
78. ТУ 6-05-211-1122-77. Пресс-порошок «Ниплон - 2/3». Технические условия. – Москва, 1977. – 23 с.
79. ТУ 6-05751768-53-93. Материал прессовочный эпоксидный марки УП-284С. Технические условия / Уралхимпласт. – Нижний Тагил, 1993. – 17 с.
80. ТУ 6-06-31-90. Полисульфон марки ПСФ-150-1. Технические условия / ОАО «Институт пластмасс». – Москва, 1990. – 15 с.
81. ТУ 6-48-91-92. Микросферы стеклянные полые марок МС-ВП, МС-ВП-А9, МС-В. Технические условия / НПО Стеклопластик. – Солнечногорск, 1992. – 29 с.
82. ТУ 6-58-364-89. Арилоксы 2101, 2103. Технические условия. – Новосибирск, 1988. – 18 с.
83. Урусов, В. С. Кристаллохимия. Краткий курс : учеб. пособие / В. С. Урусов, Н. Н. Еремин. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 2005. – Ч. 2. – 125 с. – ISBN 5-211-05056-8.
84. Физические и физико-механические свойства антифрикционных органопластиков на основе комбинированного тканого наполнителя и эпоксидного связующего / Г. С. Кулагина, А. В. Коробова, А. В. Ильичев, Г.Ф. Железина // Труды ВИАМ. – 2017. – № 10 (58). – С. 69–76.
85. Филатова, Т. Н. Повышение физико-механических свойств полимерных материалов путем введения нанодисперсных наполнителей / Т. Н. Филатова, Т. Н. Гиренко // Вопросы радиоэлектроники. Серия общетехническая. – 2009. – № 4. – С. 73–79.
86. Фрактальный анализ процесса деформирования эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений / Т. А. Низина, Д. Р. Низин, Н. С. Канаева, Д. А. Климентьева // Эксперт: теория и практика. – 2020. – № 3 (6). – С. 42–49.
87. Хачатуров, С. Е. Диэлектрическая спектроскопия полимерных композиционных материалов на основе фторопласта и титаната бария / С. Е. Хачатуров, А. Р. А. Кастро // Физическое образование в вузах. Специальный выпуск. – 2019. – Т. 25, № 2С. – С. 173–174.

88. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 1. Абл-Дар / гл. ред. И. Л. Кнунянц. – Москва : Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.

89. Химия / под ред. А. С. Егорова. – Ростов на-Дону : Феникс, 2002. – 768 с. – ISBN 5-222-00622-0.

90. Электрофизические характеристики эпоксидных нанокомпозитов со сверхнизким порогом перколяции / И. Ю. Ключев, В. Г. Шевченко, А. М. Куперман, В. И. Солодилов // Перспективные материалы. – 2019. – № 9. – С. 38–43.

91. Энергоавангард : сайт. – URL: <http://eav.su/catalog/resheniya-dlya-3d-pechati-i-3d-skanirovaniya/additivnye-tehnologii-v-masinstroenii-i-metallurgii-prototipirovanie/sla-pechat-keramikoj-na-printere/materialy-dlya-additivnogo-proizvodstva-iz-vysokoeffektivnoy-keramiki/> (дата обращения: 15.12.2023).

92. Эпоксидные антифрикционные материалы с волластонитом / Е. М. Готлиб, А. Р. Хасанова, Э. Р. Галимов, А. Г. Соколова // Вестник МГСУ. – 2019. – Т. 14. Вып. 3. – С. 311–321.

93. Эпоксидные материалы, наполненные активированной четвертичными аммониевыми солями золой рисовой шелухи / Е. М. Готлиб, А. Р. Валеева, Е. Н. Черезова, А. Г. Соколова // Известия вузов. Строительство. – 2022. – № 2. – С. 31–41.

94. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе / Л. В. Чурсова, Н. Н. Панина, Т. А. Гребенева, И. Ю. Кутергина. – Санкт-Петербург : Профессия, 2020. – 576 с. – ISBN 978-5-91884-113-6.

95. A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory / Y. Rao, J. Qu, T. Marinis, C. P. Wong // IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. – 2000. – Vol. 23, no. 4. – P. 680–683.

96. A study on dielectric constant of epoxy/SrTiO₃ composite for embedded capacitor films (ECF) / S. Lee, J.-G. Hyun, H. Kim, K.-W. Paik // IEEE Transactions on Advanced Packaging. – 2007. – Vol. 30, no. 3. – P. 428–433.

97. Applying the fractal analysis methods for the study of the mechanisms of deformation and destruction of polymeric material samples affected by tensile stresses / T. A. Nizina, D. R. Nizin, N. S. Kanaeva, N. M. Kuznetsov, D. A. Artamonov // *Key engineering materials*. – 2019. – Vol. 799. – P. 217–222.

98. Chen, Y.-C. The effects of filler content and size on the properties of PTFE/SiO₂ Composites / Y.-C. Chen, H.-C. Lin, Y.-D. Lee. – DOI: 10.1023/B:JPOL.0000004620.71900.16 // *Journal of Polymer Research*. – 2003. – Vol. 10, no. 4. – P. 247–258.

99. Comparison of alumina and magnesia filled PTFE composites for microwave substrate applications / K. P. Murali, S. Rajesha, O. Prakash [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 113, no.1. – P. 290–295.

100. Dielectric behaviours of multi-doped BaTiO₃ / epoxy composites / D.-H. Kuo, C.-C. Chang, T.-Ye. Su [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21, no. 9. – P. 1171–1177.

101. Dielectric Properties of BST/ Polymer Composite / T. Hu, J. Juuti, H. Jantunen, T. Vikman // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 27, no. 13. – P. 3997–4001.

102. Dielectric response of high permittivity polymer ceramic composite with low loss tangent / G. Subodh, V. Deepu, P. Mohanan, M. T. Sebastian. – DOI: 10.1063/1.3200244 // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 95, no. 6. – P. 062903–062905.

103. Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Matrix Composite Via High Solids Loading of Aluminium Nitride in Epoxy Resin / E. S. Lee, S.-M. Lee, D. J. Shanefield, W. G. Cannon // *Journal of American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91. – P. 1169–1174.

104. Eremin, E. N. The influence of filler dispersity on radio-absorbing properties of material based on synthetic rubber / E. N. Eremin, K. G. Kukushina, T. N. Filatova // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Vol. 1546. – P. 012074-1–0120474-5.

105. Effect of silane coupling agent on the dielectric and thermal properties of DGEBA-forsterite composites / T. S. Sasikala, S. Raman, P. Mohanan [et al.]. – DOI: 10.1007/s10965-010-9478-1 // *Journal of Polymer Research*. – 2011. – Vol. 18, no. 4. – P. 811–819.
106. Extrinsic influences of the polymer matrix on electrical properties of high frequency composites / M. Teirikangas, J. Juuti, T. Hu, H. Jantunen. – DOI: 10.1080/00150190902966503 // *Ferroelectrics*. – 2009. – Vol. 387, no. 1. – P. 70–76.
107. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben. – Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. – 254 p. – ISBN 0-9627026-2-5.
108. Investigation of the composites of epoxy and micro-scale BaTi₄O₉ ceramic powder as the substrate of microwave communication circuit / G. Peng, C.-C. Wu, C.-C. Diao, C.-F. Yang // *Microsystem Technologies*. – 2018. – Vol. 24, no. 1. – P. 343–349.
109. Natheer, B. M. Three techniques used to produce BaTiO₃ fine power / B. M. Natheer, E. K. Al-Shakarchi // *Journal of Modern Physics*. – 2011. – Vol. 2. – P. 1420–1428.
110. Nayak, S. Dielectric relaxation and viscoelastic behavior of polyurethanetitanium composites: dielectric mixing models to explain experimental results / S. Nayak, T. Chaki, D. Khastgir // *Polymer Bulletin*. – 2017. – Vol. 74, no. 2. – P. 369–392.
111. Newnham, R. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites / R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. // *Materials Research Bulletin*. – 1978. – Vol. 13, no. 5. – P. 525–536.
112. Organic-inorganic RF composites with enhanced permittivity by nanoparticle additions / M. Teirikangas, J. Juuti, T. Hu, H. Jantunen. – DOI: 10.2528/pier11022105 // *Progress in electromagnetics research*. – 2011. – Vol. 115. – P. 147–157.
113. Paik, K.-W. Epoxy/BaTiO₃ composite films and pastes for high dielectric constant and low tolerance embedded capacitors fabrication in organic substrates / K.-

W. Paik, J.-G. Hyun, K.-W. Jang // IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing. – 2005. – Vol. 28, no. 4. – P. 297–303.

114. Polymer ceramic composites for microwave substrate and antenna applications / S. George, S. Raman, P. Mohanan, M. T. Sebastian // Indian Antenna Week: A Workshop on Advanced Antenna Technology (Puri, 31 May – 4 June 2010). – IEEE, 2010. – P. 1–4.

115. Ramajo, L. Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO₃ particles / L. Ramajo, M. Reboledo, M. Castro // Composites. Part A. Applied science and manufacturing. – 2005. – Vol. 36, no. 9. – P. 1267–1274.

116. Sebastian, M. T. Dielectric Materials for Wireless Communication / M. T. Sebastian. – UK : Elsevier, 2008. – 688 p. – ISBN 978-0-08-045330-9.

117. Sebastian, M. T. Polymer-Ceramic Composites of 0-3 Connectivity for Circuits in Electronics: A Review / M. T. Sebastian, H. Jantunen. – DOI: 10.1111/j.1744-7402.2009.02482.x // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2010. – Vol. 7, no. 4. – P. 415–434.

118. Sebastian, M. T. Microwave Materials and Applications / M. T. Sebastian, R. Uvic, H. Jantunen. – Wiley, 2017. – Vol. 1-2. – 982 p. – ISBN 978-1-11-920852-5.

119. Sihvola, A. Electromagnetic Mixing Formulas and Applications / A. Sihvola. – London, 1999. – 233 p. – ISBN 0-85296-772-1.

120. Spherical and flake-like BN filled epoxy composites: morphological effect on the thermal conductivity, thermo-mechanical and dielectric properties / L. Huang, P. Zhu, G. Li [et al.] // Journal of Materials Science: Materials Electronics. – 2015. – Vol. 26, no. 6. – P. 3564–3572.

121. Structure and optical properties of titania-PDMS hybrid nanocomposites prepared by in situ non-aqueous synthesis / A. R. M. Dalod, O. G. Grendal, A. B. Blichfeld [et al.] // Nanomaterials. – 2017. – Vol. 7, no 12. – P. 460–465.

122. Study on epoxy / BaTiO₃ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications / S.-D. Cho, J.-Y. Lee, J.-G. Hyun, K.-W. Paik. – DOI: 10.1016/j.mseb.2004.01.022 // Materials Science and Engineering. B. – 2004. – Vol. 110, no. 3. – P. 233–239.

123. Sun, Ya. Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites / Ya. Sun, Z. Zhang, C. P. Wong // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, no. 7. – P. 2297–2305.
124. Synthesis and microwave characterisation of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ - epoxy composite and its application in wideband stacked rectangular dielectric resonator antenna / R. K. Chaudhary, H. B. Baskey, K. V. Srivastava, A. Biswas. – DOI: 10.1049/iet-map.2011.0467 // *IET Microwaves, Antennas Propagation*. – 2012. – Vol. 6, no. 7. – P. 740–746.
125. Tchmyreva, V. V. Electrophysical Properties of Polymer Based Composites with Barium Titanate (BaTiO_3) / V. V. Tchmyreva, A. T. Ponomarenko, V. G. Shevchenko. – DOI: 10.1080/00150190490493276 // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol. 307, no. 1. – P. 233–242.
126. Vo, H. T. Towards model-based engineering of optoelectronic packaging materials: dielectric constant modeling. / H. T. Vo, F. G. Shi // *Microelectronics Journal*. – 2002. – Vol. 33, no. 5-6. – P. 409–415.
127. Xiao, C. J. Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO_3 ceramics / C. J. Xiao, C. Q. Jin, X. H. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 111, no. 2-3. – P. 209–212.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Документ об использовании результатов диссертационной работы

Акционерное общество «Корпорация «Тактическое ракетное вооружение»



Акционерное общество
«Центральное конструкторское бюро автоматики»
(АО «ЦКБА»)

Joint stock company «Central design bureau of automatics»

12.04.2024г.

г. Омск

АКТ

использования результатов диссертационной работы

Настоящим актом подтверждается, что научные и практические результаты диссертационной работы Кукушиной К. Г. «Структура и свойства композиционных диэлектрических материалов на основе эпоксидно-диановых смол, наполненных соединениями титана» были использованы в АО «ЦКБА» при разработке сверхширокополосных спиральных антенн.

Использование результатов данной работы позволило существенно увеличить усиление антенны и расширить рабочий диапазон в области нижних частот без изменения ее габаритных размеров.

Первый заместитель
генерального директора
заместитель генерального директора
по НИОКР и инновациям



С. Д. Сиберт